Tome 44 — Nº 11-12 — Novembre-Décembre 1947

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR Philippe A. GUYE

Directeur : René AUDUBERT

SOMMAIRE

	Pages
V. Cüpr. — Relation entre les nombres de transport et le transport électrolytique de l'eau	277
M. Quintin. — Étude de la précipitation des sels de métaux lourds et constitution des précipités	284
W. C. Burgers. — Forme des cristaux et vitesse de croissance lors de la recristallisation de l'Aluminium	292
X. Duval. — Les réactions élémentaires de l'oxydation du graphite	296
Bachelet et *Cheylan.* — Solubilité des principaux acides fixes des minerais d'uranium dans l'éther éthylique et coefficient de partage entre l'eau et éther éthylique	302
J. Guastalla. — Structure superficielle de l'eau et phénomène de surface	306
P. Girard, P. Abadie. — Les viscosités d'un liquide	313
Appel de l'Unesco	321
Table des matières	323

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Rédaction et Administration
Institut de Chimie, 11, rue Pierre Curie, Paris

Les prochains numéros du Journal contiendront les mémoires suivants :

COLLOQUE INTERNATIONAL DE SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE

K. Wieland (Zurich). — Spectre d'absorption des halogénures de mercure.
M. F. Wago et *F. Barrow* (Oxford). — Dissociation energies of diatomic molecules.
C. Manneback (Louvain). — *a*) Constante de rappel moléculaire et polarisabilité des atomes constituants.
J. Duchesne (Liège). — Considérations sur les constantes de force d'interaction des molécules triatomiques linéaires.
L. Prigogine. — Étude spectroscopique de la loi d'action des Masses.
R. Freymann. — Étude des forces intra et intermoléculaire par la perturbation des fréquences infra-rouge et Raman, etc.

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

PRIX DE L'ABONNEMENT 1947

France .... 600 francs
Étranger .... 800 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique :

Cotisation et Abonnement .... 500 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 600 pour la France et Frs : 800 pour l'Étranger.

Administration :

M. R. PALLAUD, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, PARIS, 5e.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908*)*

Admission. — Pour être membre de la Société il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation

Cotisation. — La cotisation annuelle est fixée à 100 francs. Elle donne droit à la réception des procès-verbaux des séances.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

Institut de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques-postaux 61-31

RELATION ENTRE LES NOMBRES DE TRANSPORT ET LE TRANSPORT ÉLECTROLYTIQUE DE L'EAU

Par V. ČUPR

RÉSUMÉ

La communication ci-dessous traite des considérations sur les nombres de transport en se basant sur des expériences électrolytiques au cours desquelles sont établies :

1) La grandeur $\omega_0 = K_e/K_d$, c'est-à-dire le rapport entre la quantité pondérale de sel dissous, K_e, et la quantité pondérale d'eau K_d avant l'expérience.

2) La grandeur $\omega = K'_e/K'_d$ d'une importance analogue pour la solution dans la partie électrodique correspondante, une fois l'expérience électrolytique terminée.

3) Le poids global de la solution dans la même partie électrodique avant l'expérience $V_c = K_c + K_d$ le poids globale de la solution $V'_c = K'_e + K'_d$ après l'expérience.

Le nombre d'Hittorf d'anion $(l\text{-}n_c)_{\text{Hittorf}}$ se détermine d'après l'équation (7), tandis que le véritable nombre de transport $(l - n_c)_{\text{véritable}}$ est déduit de l'équation (12) si nous négligeons le transport électroosmotique du sel O_s en grammes sur la membrane séparant lors de l'électrolyse l'espace cathodique de l'espace anodique. M_s est le poids moléculaire du sel dissous, z_g le nombre d'équivalents-grammes dans une molécule r la quantité électrique passée au cours de l'expérience et exprimée en F = 96.500 coulombs.

Un rapport numérique a été déduit entre le nombre de transport de Hittorf et le véritable nombre de transport (équation 15), en se basant sur les définitions des nombres de transport. A propos de l'équation de Washbrun (23) qui montre les relations entre les deux nombres de transport, il a été démontré qu'elle n'était pas juste.

De plus les équations (21) et (22) ont été déduites pour les deux nombres de transport et le transport électrolytique de l'eau ξ, déterminé par la relation (19), du M_v désigne le poids moléculaire de l'eau.

Pour déterminer le vrai nombre de transport, une équation très approximative (27) a été proposée, équation qui n'exige pas que le poids global de la solution V'_c dans l'espace électrodal correspondant après l'espérience électrolytique, soit connu.

Le fait que le nombre d'Hittorf ne peut jamais être égal au véritable nombre de transport, surtout lors d'une dilution successive, a été mis en relief. La différence entre les deux nombres de transport prend, à mesure que la dilution augmente, une valeur finie (32) déterminée par le transport électrolytique de l'eau et la nature du sel employé.

1° Notion du nombre de transport. — La notion du nombre de transport des ions résulte de l'étude des changements de concentration qui ont lieu, lors des expériences électrolytiques, aux environs des deux électrodes. Elle fut introduite par Hittorf [1] qui la formula en se basant sur les vitesses, dans un champ électrique, des cations et des anions de sel dissous. Etant donné que l'électricité n'est transportée dans les solutions que par les cations et les anions, leur différence de vitesse doit se traduire aussi par une participation différente au transport d'une quantité donnée d'électricité dans la solution. Si la vitesse du cation u_c et de l'anion u_a était la même, la concentration des électrolytes au cours de l'électrolyse ne manifesterait pas de changement, car vers un endroit quelconque de la solution (ou de sa section q) se dirigerait la même quantité des deux ions que celle qui quitterait l'endroit en question.

Le rapport dans lequel les différentes espèces d'ions prennent part au transport de l'électricité — en supposant que les forces osmotiques puissent être négligées au cours de l'expérience par rapport aux forces électriques — est déterminé par les équations suivantes [2] :

$$(1) \quad \begin{cases} i_c = qu_cc_c \dfrac{dE}{dx} \\ i_a = qu_ac_a \dfrac{dE}{dx}. \end{cases}$$

D'où, par division, on obtient la relation

$$(2) \quad \frac{i_c}{i_a} = \frac{u_c}{u_a},$$

car, pour les concentrations normales, s'applique l'égalité

$$c_c = c_a.$$

En nous basant sur le rapport des intensités partielles du courant i_c et i_a des cations et des anions, nous pouvons écrire l'équation :

$$(3) \quad \begin{cases} \dfrac{i_c}{i_a + i_c} = \dfrac{u_c}{u_c + u_a} = n_c \\ \dfrac{i_a}{i_a + i_c} = \dfrac{u_a}{u_c + u_a} = n_a, \end{cases}$$

n_c désigne le rapport entre la quantité d'électricité transportée par les cations et la quantité totale transportée par tous les ions et porte le nom de nombre de

transport du cation, tandis que n_a, ayant un sens analogue, s'appelle nombre de transport de l'anion, de plus

$$n_c + n_a = 1. \tag{4}$$

2° **Les changements électrolytiques de concentration et les nombres de transport.** — Nous établirons la relation entre les changements de concentration ayant lieu au cours de l'électrolyse aux environs des électrodes et les nombres de transport par exemple pour une cathode réversible par rapport au cation, dans le cas idéal où l'eau n'est pas du tout déplacée par le courant électrique et tout le transport de l'électricité est effectué seulement par les ions du sel dissous.

Avant l'expérience le catholyte contient p_c mols de cations ou $z_g p_c$ équivalents-grammes de cations ou d'anions. Le passage de $r \cdot F = r \cdot 96\,500$ coulombs donne lieu à la réaction :

$$M_e \rightleftarrows Me^{\gamma+} + \gamma\varepsilon,$$

r équivalents-grammes de cations représentant dans l'espace cathodique l'appauvrissement de la solution. La rFn_c-ième partie de la quantité d'électricité nécessaire a été transportée par les cations et le reste :

$$rF(1 - n_c) = rFn_a,$$

a été transporté par les anions. L'espace cathodique a été enrichi de la sorte par rn_c équivalents-grammes de cations et appauvri de

$$r(1 - n_c) = rn_a$$

équivalents-grammes d'anions.

Après l'expérience l'espace cathodique contient donc

$$z_g p_c - r + rn_c$$

équivalents-grammes de cations et

$$z_g p_c - rn_a$$

équivalents-grammes d'anions, de sorte que le nombre d'équivalents-grammes de cations à la cathode a diminué de

$$z_g p_c - (z_g p_c - r + rn_c) = r(1 - n_c),$$

et celui d'équivalents-grammes d'anions a diminué de

$$z_g p_c - (z_g p_c - rn_a) = rn_a = r(1 - n_c).$$

La cathode a perdu un même nombre d'équivalents-grammes de cations et d'anions répondant à $r(1 - n_c)$ équivalents-grammes ou bien

$$\frac{r(1 - n_c)}{z_g} \tag{5}$$

mols de sel dissous, où z_g est le nombre d'équivalents-grammes formant une molécule-gramme du sel employé.

On peut faire un raisonnement analogue pour une anode réversible par rapport au cation ou bien pour les électrodes réversibles par rapport à l'anion. Les résultats peuvent être réunis dans le tableau I (dont nous aurons encore besoin plus bas).

TABLEAU I

Espèce et désignation de l'électrode		Accroissement du nombre des ions ou de la quantité de sel en équivalents-grammes
Cathode	réversible par rapport au cation..........	$-r(1 - n_c) = -rn_a$
	réversible par rapport à l'anion..........	$rn_c = r(1 - n_a)$
Anode	réversible par rapport au cation..........	$r(1 - n_c) = rn_a$
	réversible par rapport à l'anion..........	$-rn_c = -r(1 - n_a)$

3° **Détermination du nombre de transport.** — Désignons le poids de la partie cathodique avant l'expérience par V_c et après l'expérience électrolytique par V'_c. Exprimons ensuite la perte de poids $(V_c - V'_c)$ en divisant par le poids moléculaire M_s en mols, de sorte qu'en tenant compte de (5) nous pouvons écrire

$$\frac{V_c - V_c'}{M_s} = \frac{r(1 - n_c)}{z_g}, \tag{6}$$

d'où pour le nombre de l'anion dit de HITTORF

$$(1 - n_c)_{\text{Hittorf}} = \frac{(V_c - V_c')z_g}{rM_s}, \tag{7}$$

car le second membre de l'équation ne contient que des constantes connues et des grandeurs expérimentalement accessibles. Si nous savons le nombre de transport de l'anion, nous saurons par là même le nombre de transport du cation, étant donné que

$$n_c + n_a = 1.$$

Nous avons supposé jusqu'ici dans nos raisonnements qu'au cours de l'électrolyse aucun déplacement d'eau par le courant électrique n'avait lieu à la limite de l'espace cathodique et anodique. Occupons-nous maintenant du cas général où se trouvent déplacés H_c grammes d'eau en même temps que les cations et H_a grammes avec les anions.

Un déplacement de O_v grammes d'eau et de O_s grammes de sel peut avoir lieu au cours de l'expé-

rience à la limite de l'espace cathodique, déplacement basé sur des phénomènes dits électroosmotiques, conditionnés par la nature du contact du liquide et du solide, — une matière poreuse, par exemple, servant de limite à l'espace cathodique et anodique.

Considérons un espace cathodique dont le poids est donné par les quantités pondérales du dissolvant K_d et de l'électrolyte K_e, de sorte que

(8) $$V_c = K_d + K_e.$$

La quantité pondérale de l'électrolyte est donnée dans l'espace de la cathode réversible par rapport au cation, après l'expérience électrolytique, par l'expression

$$(K_e - K_p + O_s),$$

où K_p est la diminution de poids à la cathode causée par le transport des ions. Si un déplacement d'eau a été effectué en même temps par les ions, c'est-à-dire si les quantités pondérales déplacées par les cations étaient H_c et pour les anions H_a, la quantité pondérale d'eau est alors, dans l'espace cathodique, donnée, après l'expérience, par l'expression

$$(K_d + H_c - H_a + O_v).$$

En supposant qu'il soit possible de déterminer exactement le poids de la solution dans l'espace cathodique V'_c, de même que, analytiquement, la valeur de ω, qui établit le rapport pondéral de l'électrolyte et de l'eau après l'expérience, nous pouvons parvenir aux équations

(9) $$K_e - K_p + H_c + K_d - H_a + O_s + O_v = V_c',$$

(10) $$\frac{K_e - K_p + O_s}{K_d + H_c - H_a + O_v} = \omega,$$

où se trouvent les grandeurs inconnues $O_s O_v K_p H_c$ et H_a.

La nature des deux équations rend possible l'élimination de trois inconnues dans l'expression ($H_c - H_a + O_v$), de sorte que nous obtenons la relation

(11) $$K_p = K_e - V_c' \frac{\omega}{\omega + 1} + O_s,$$

dont nous pouvons nous servir pour calculer la valeur de K_p ou bien des nombres de transport, si nous arrivons à déterminer où à évaluer expérimentalement la grandeur O_s, ou encore si nous pouvons la négliger par rapport à la différence

$$K_e - V_c' \frac{\omega}{\omega + 1}.$$

Dans ce dernier cas on arrive — après avoir divisé par le poids moléculaire M_s au moyen de l'équation (11) transformée aux nombres de transport, en se basant sur la relation

(12) $$\frac{z_g}{r}\left[\frac{K_e}{M_s} - \frac{V_c'\omega}{M_s(\omega + 1)}\right] = (1 - n_c)_{\text{véritable}}.$$

Les nombres de transport déduits de l'équation (11) ou (12) sont appelés véritables nombres de transport, contrairement aux nombres de transport d'Hittorf tirés de l'équation (7), où l'on ne tient pas compte des grandeurs H_c, H_a ou même des grandeurs O_s et O_v ou encore où les changements de concentration conditionnés par ces grandeurs sont comprises dans les changements de concentration provoqués par le transport du sel dissous.

4° **Relation entre le véritable nombre de transport et celui d'Hittorf.** — La relation entre les deux nombres de transport peut être tirée de leur définition

(12) $$\begin{cases} (1 - n_c)_{\text{véritable}} = \dfrac{K_p Z_g}{r M_s}, \\ (1 - n_c)_{\text{Hittorf}} = \dfrac{(V_c - V_c')z_g}{r M_s}, \end{cases}$$

d'où, en prenant en considération les équations (9) et (10), il résulte que

(14) $$(1 - n_c)_{\text{véritable}} = (1 - n_c)_{\text{Hittorf}} + (O_s + O_v + H_c - H_a)\frac{z_g}{r M_s},$$

et, en tenant compte de l'équation (11)

(15) $$(1 - n_c)_{\text{véritable}} = \frac{\omega}{\omega + 1}(1 - n_c)_{\text{Hittorf}} + \frac{K_e - K_d\omega}{\omega + 1}\frac{z_g}{r M_s} + \frac{O_s z_g}{r M_s}.$$

La relation précédente montre que le calcul du véritable nombre de transport est rendu malaisé par l'expression

$$\frac{O_s z_g}{r M_s},$$

tant que celle-ci n'est pas déterminée expérimentalement ou bien tant qu'elle ne peut être négligée par rapport à l'expression

$$\frac{K_e - K_d\omega}{\omega + 1}.$$

Pour calculer le véritable nombre de transport en se basant sur l'équation (15) il est donc nécessaire de connaître les grandeurs V_c, V'_c ou bien leur différence ($V_c - V'_c$) puis les grandeurs

$$\omega_0 = \frac{K_e}{K_d} \qquad \text{et} \qquad \omega = \frac{K_e'}{K_d'},$$

qui désignent la composition de la solution avant et après l'expérience. Par là même nous sont connues les grandeurs K_e et K_d et les grandeurs analogues K'_e et K'_d dont la somme est égale à V'_c.

Pour que ce raisonnement soit complet, nous soulignons que l'expression

$$\frac{K_e - K_d\omega}{\omega + 1} = K_d \frac{\omega_0 - \omega}{\omega + 1}$$

a une valeur positive, car dans notre cas la quantité de l'électrolyte dissous diminue à la cathode, de sorte que $\omega_0 > \omega$.

L'équation (15) nous mène à la conclusion que le nombre d'Hittorf n'est dans aucun cas identique au véritable nombre de transport. La grandeur ω est, en effet, toujours différente de zéro et ne peut jamais se confondre avec la valeur ω_0, si l'on veut que le raisonnement sur les nombres de transport ait un sens réel.

Nous ne considérons pas l'équation comme devant servir uniquement à déterminer le véritable nombre de transport. Il suffirait d'employer alors l'équation (12) qui est plus simple.

Son importance lui est plutôt donnée par le fait qu'elle établit une relation numérique entre les deux nombres de transport en ne se servant — à l'exception de la grandeur O_s — que de grandeurs accessibles expérimentalement, si nous ne tenons pas compte de la grandeur O_s.

5° **Transport électrolytique de l'eau.** — Prenons maintenant en considération le phénomène dit transport électrolytique de l'eau ξ, qui est déterminé par la relation

$$\xi = n_c x - (1 - n_c) y, \tag{16}$$

x est le nombre de molécules-grammes d'eau transportées par un équivalent-gramme de cations et y d'anions.

Comme nous l'avons dit plus haut, H_c est la quantité d'eau en grammes que le cation transporte au cours du passage de la quantité d'électricité $r \cdot F$. Un F transporte $\frac{H_c}{r}$ grammes ou $\frac{H_c}{rM_v}$ mols d'eau, si nous désignons par M_v le poids moléculaire de l'eau. Si x molécules-grammes d'eau sont transportées par un équivalent-gramme du cation, les cations transportent alors au cours de notre expérience $n_c x$ molécules-grammes d'eau, de sorte que nous pouvons écrire pour le cation

$$\frac{H_c}{rM_v} = xn_c,$$

et puis

$$H_c = rxn_c M_v.$$

Une relation analogue est valable pour l'anion :

$$H_a = ryn_a M_v.$$

D'où la différence

$$H_c - H_a = rM_v(xn_c - yn_a) = rM_v\xi. \tag{17}$$

La détermination expérimentale du transport électrolytique de l'eau est rendue possible par les équations (8-11) qui, après avoir subi quelques transformations, mènent à la relation

$$O_v + H_c - H_a = \frac{V_c'}{\omega + 1} - K_d, \tag{18}$$

ou à la différence $(H_c - H_a)$, si l'on peut négliger la grandeur O_v ou la mesurer d'une certaine manière.

Il est important de faire remarquer en même temps que la détermination de la différence $(H_c - H_a)$ basée sur les équations (8-11) n'est pas influencée par le transport électroosmotique de sel, cette grandeur ayant été éliminée par le calcul. Le transport électrolytique de l'eau, calculé à partir de la relation

$$\xi = \frac{1}{rM_v}(H_c - H_a) = \frac{1}{rM_v}\left[\frac{V_c'}{\omega + 1} - K_d\right], \tag{19}$$

est donc rendu malaisé seulement par le transport électroosmotique de l'eau que nous devons soit négliger ou bien déterminer expérimentalement.

Comme il appert du tableau I, nous pouvons calculer les nombres de transport à partir soit de la diminution ou de l'augmentation de la concentration dans l'espace cathodique ou anodique, de sorte que nous devrions à vrai dire tenir compte de leur signe. Si nous voulons considérer les nombres de transport comme étant toujours positifs, nous devons employer, dans les équations correspondantes, soit les valeurs positives ou bien les valeurs négatives de la grandeur ξ. C'est ce que montrent les résultats réunis dans le tableau I, résultats qui mènent aux déductions suivantes :

1) Nous donnons à ξ une valeur positive si nous cherchons le nombre de transport du cation à partir de l'accroissement dans l'espace cathodique à cathode réversible par rapport à l'anion ou bien si nous cherchons le nombre de transport de l'anion à partir de l'accroissement dans l'espace anodique à anode réversible par rapport au cation.

2) Nous donnons à ξ une valeur négative si nous cherchons le nombre de transport de l'anion à partir de la diminution dans l'espace cathodique à cathode réversible par rapport au cation, ou bien si nous cher-

chons le nombre de transport du cation à partir de la diminution dans l'espace anodique à anode réversible par rapport à l'anion.

6° **Nombres de transport et transport électrolytique de l'eau.** — Si nous pouvons négliger ($O_s + O_v$) par rapport à ($H_c - H_a$), nous trouvons en nous basant sur les équations (14) et (17) que

$$(20) \quad (1 - n_c)_{\text{véritable}} = (1 - n_c)_{\text{Hittorf}} + \xi \frac{M_v}{M_s} z_g.$$

C'est la relation entre les deux nombres de transport électrolytique de l'eau. On peut tirer des équations (15) et (18) les relations entre les différents nombres de transport et le transport électrolytique, si nous négligeons l'expression

$$\frac{O_s z_g}{rM_s}.$$

Nous arrivons ainsi pour le nombre d'Hittorf à l'équation

$$(21) \quad (1 - n_c)_{\text{Hittorf}} = K_d(\omega_0 - \omega) \frac{z_g}{rM_s} - \xi \frac{M_v}{M_s} z_g(\omega + 1),$$

et pour le véritable nombre de transport à l'équation

$$(22) \quad (1 - n_c)_{\text{véritable}} = K_d(\omega_0 - \omega) \frac{z_g}{rM_s} - \xi \frac{M_v}{M_s} z_g \omega.$$

On mentionne aussi entre les nombres de transport et le transport électrolytique de l'eau la relation de Washburn

$$(23) \quad (1 - n_c)_{\text{véritable}} = (1 - n_c)_{\text{Hittorf}} + \xi p$$

où p désigne le rapport entre le nombre de mols des électrolytes et le nombre de mols de l'eau dans la solution initiale. L'équation de Washburn ne saurait être exacte, du fait qu'elle n'est point en accord avec les définitions des nombres de transport. Le raisonnement suivant témoigne contre elle :

La relation (20) peut être écrite sous la forme suivante

$$(24) \quad \frac{(1 - n_c)_{\text{véritable}}}{z_g} = \frac{V_c - V_c'}{rM_s} + \xi \frac{M_v}{M_s}.$$

Le premier membre de l'équation désigne le nombre de mols de sel ayant quitté la cathode lors du passage de 1 F. Le premier terme du second membre de l'équation en question désigne la diminution de poids à la cathode, diminution ayant eu lieu dans les mêmes conditions et réduite en nombre de mols de sel, sans prendre en considération si cette diminution pondérale a été causée par le transport du sel ou de l'eau. Le second terme du même membre indique le nombre de mols que l'on obtient en divisant la quantité pondérale de l'eau ξM_v transportée à la cathode par les deux espèces d'ions lors du passage d'un F. par le poids moléculaire M_s.

$\frac{M_v}{M_s}$, c'est-à-dire le rapport du poids moléculaire de l'eau et du sel, indique le facteur au moyen duquel on peut réduire ξ, qui désigne le nombre de mols d'eau en nombre de mols de sel.

Tous les termes de l'équation (20) sont donc homogènes. Il n'est pas de même quant à la relation de Washburn où l'on additionne algébriquement le nombre de mols de sel avec le nombre de mols d'eau, car le facteur de Washburn p, désignant le rapport entre le nombre de mols des électrolytes et le nombre de mols de l'eau dans la solution initiale, ne réduit pas le nombre de mols d'eau en nombre correspondant de mols de sel.

7° **Calcul du véritable nombre de transport.** — La relation (15), écrite sous la forme

$$(25) \quad (1 - n_c)_{\text{véritable}} = \frac{\omega}{\omega + 1}\left[(1 - n_c)_{\text{Hittorf}} - \frac{K_d z_g}{rM_s}\right] + \frac{K_e}{\omega + 1} \cdot \frac{z_g}{rM_s} + \frac{O_s z_g}{rM_s}$$

nous fait voir que si K_d est suffisamment grand, on peut envisager l'inégalité

$$(26) \quad (1 - n_c)_{\text{Hittorf}} \leqslant \frac{K_d z_g}{rM_s}$$

découlant de l'inégalité

$$K_e \leqslant K_e' + K_d'$$

ou bien, après transformations, à partir de l'inégalité

$$K_e + K_d - K_e' - K_d' \leqslant K_d$$

ou bien

$$V_c - V_c' \leqslant K_d.$$

La relation (15) se simplifie si cette condition est satisfaite et devient

$$(27) \quad (1 - n_c)_{\text{véritable}} = \frac{1}{\omega + 1} \frac{z_g}{rM_s} [K_e - K_{d'\omega}] + \frac{O_s z_g}{rM_s} = K_d \frac{z_g}{rM_s} \frac{\omega_0 - \omega}{\omega + 1} + O_s \frac{z_g}{rM_s}.$$

L'équation que nous venons de mentionner permet de calculer le véritable nombre de transport si nous connaissons les grandeurs K_d, ω, et ω_0 à condition toutefois de négliger l'expression $O_s z_g / rM_s$. Ce calcul, dont l'exactitude dépend de la quantité pondérale de la solution cathodique employée lors de l'expérience cathodique, mène à une évaluation très appro-

chée du véritable nombre de transport, comme nous le montrerons tout à l'heure.

L'équation (27) convient à tous les cas où, pour une raison ou pour une autre, nous ne pouvons pas déterminer le poids V'_c de la solution électrodique après l'expérience. Après le passage du courant où les deux espaces électrodiques sont séparés par une membrane, il suffit de remuer la solution longuement et de prendre un échantillon pour la détermination analytique de ω, sans qu'il soit nécessaire de démonter les parties correspondantes de l'appareil électrolytique, ce qui donne lieu d'ordinaire à des erreurs expérimentales.

Dans l'équation (27), en calculant le véritable nombre de transport, l'expression

$$K_d \frac{\omega_0 - \omega}{\omega + 1}$$

remplace la grandeur

$$K_p = K_e - K_e'$$

qui, d'après l'équation (13), est décisive pour déterminer avec exactitude le véritable nombre de transport. En employant l'équation (27) nous commettons une certaine erreur que nous pourrons juger par sa valeur relative, donnée par l'expression

$$\Delta = \frac{K_e - K_e' - K_d \dfrac{\omega_0 - \omega}{\omega + 1}}{K_e - K_e'} = \frac{K_e'}{K_d'} (K_d - K_d')$$

en considérant $\omega < 1$

Au cours de l'expérience électrolytique, on a d'ordinaire $K_d = 50$ g, $K_e = 0{,}2$ g, $(K_d - K_d') = 0{,}01$ de sorte que $\Delta = 4 \cdot 10^{-5}$. L'équation (27) permet de calculer le véritable nombre de transport avec une exactitude de 0,004 % environ, donc avec une erreur se trouvant entre les limites des erreurs d'observation.

Ainsi, par exemple, les données du voltamètre à nitrate d'argent, auxquelles notre grandeur r est directement proportionnelle, se trouvent en butte à une erreur relative bien plus grande, si nous prenons en considération que, pour 100 mg d'argent déposé, la perte de 0,1 mg représente une erreur d'un pour cent lors de la détermination du nombre de transport.

Si nous connaissons le transport électrolytique de l'eau, l'équation suivante permet de calculer avec précision le véritable nombre de transport indépendamment de la condition (26)

$$(28) \quad (1 - n_c)_{\text{véritable}} = K_d(\omega_0 - \omega) \frac{z_g}{rM_s} - \xi p' z_g .$$

Nous y parviendrons en effectuant la substitution suivante dans le dernier terme de l'équation (22)

$$\omega = \frac{K_e'}{K_d'} .$$

K'_e est la quantité pondérale du sel et K'_d celle de l'eau de la solution cathodique après l'expérience électrolytique, de sorte que le facteur

$$(29) \qquad p' = \frac{K_e'}{M_s} : \frac{K_d'}{M_v}$$

indique le rapport du nombre de mols de sel et du nombre de mols d'eau, en d'autres termes la dilution de la solution après l'électrolyse. Si l'on a donné a K_d une valeur assez grande, l'expression $p'\xi$ joue le rôle d'un terme de correction, L'importance de ce terme croît pour des valeurs petites de K_d et peut atteindre des valeurs considérables par rapport au premier terme du second membre de l'équation (28).

8° **Dépendances des nombres de transports de la dilution.** — Le véritable nombre de transport se rapproche numériquement, à mesure que la dilution augmente, de la valeur

$$K_d(\omega_0 - \omega) \frac{z_g}{rM_s}$$

car dans l'équation (22) l'expression

$$\xi \frac{M_v}{M_s} z_g \omega = \xi z_g p'$$

vu la valeur de p' qui va diminuant, acquiert pratiquement une valeur nulle. C'est toutefois valable pour les dilutions où $\omega \neq \omega_0$ et tant que, dans les solutions à dilution plus forte, n'entre pas en ligne de compte le terme électroosmotique négligé $O_s z_g / rM_s$. L'exigence de la dilution progressive se confond avec la condition exprimée par l'inégalité (26) d'où nous avons tiré le véritable nombre de transport au moyen de l'équation (27).

L'équation (21) se simplifie pour le nombre d'Hittorf dans les cas de dilution suffisante où $\omega \neq \omega_0$ et $p' \rightarrow 0$ et devient :

$$(30) \quad (1 - n_c)_{\text{Hitt. dil.}} = K_d(\omega_0 - \omega) \frac{z_g}{rM_s} - \xi \frac{M_v}{M_s} z_g$$

de sorte que pour la différence entre les deux nombres de transport nous avons

$$(31) \quad (1 - n_c)_{\text{vér., dil.}} - (1 - n_c)_{\text{Hitt. dil.}} = \xi \frac{M_v}{M_s} z_g .$$

La différence entre les deux nombres tend, avec la dilution, vers l'expression

$$\xi \frac{M_v}{M_s} z_g$$

et non vers zéro, comme le veut l'inexacte relation de WASHBURN. L'expression

$$\frac{M_v}{M_s} \xi z_g \tag{32}$$

est différente de zéro tant que ξ est différent de zéro. La grandeur ξ serait égale à zéro seulement au cas où on aurait en même temps $x = 0$, $y = 0$, c'est-à-dire au cas où les deux ions ne seraient pas du tout hydratés. Autrement ξ aurait une valeur égal à zéro au cas spécial où

$$\frac{x}{y} = \frac{n_a}{n_c}$$

c'est-à-dire au cas où les nombres d'hydratation des deux ions seraient en rapport inverse avec leurs véritables nombres de transport. On ne peut compter d'ordinaire sur cette coïncidence numérique, aussi ξ pour des valeurs finies de x et de y doit-il être aussi différent de zéro, de sorte que, même pour des dilutions considérables, les deux nombres de transport diffèrent numériquement l'un de l'autre par l'expression

$$\xi \frac{M_s}{M_v} z_g.$$

C'est donc une erreur que l'on commet en considérant — comme l'admettent certains auteurs en partant de la relation de WASHBURN — le nombre d'Hittorf trouvé dans les solutions diluées comme étant identique avec le véritable nombre de transport. On n'obtient les véritables nombres de transport dans les expériences électrolytiques qu'en se basant sur une des équations (12), (27) et (28).

Brno, mai 1947.

ÉTUDE DE LA PRÉCIPITATION DES SELS DE MÉTAUX LOURDS ET CONSTITUTION DES PRÉCIPITÉS

Par MARGUERITE QUINTIN

RÉSUMÉ

L'auteur étudie la précipitation des sels de métaux lourds par les bases en mesurant l'activité des divers ions de la solution. Appliquée au sulfate de cadmium la méthode montre que le phénomène comporte plusieurs phases = d'abord neutralisation d'un acide fort à anion complexe, puis apparition du précipité qui n'est pas un sel basique mais un corps à composition variable du type colloïde $[Cd(OH)_2]_pCd_q$ dont la charge diminue progressivement au cours de l'addition de base, l'hydroxyde $Cd(OH)_2$ n'étant obtenu que lorsque l'alcali est en excès.

La précipitation des sels de métaux lourds en solutions aqueuses par les bases a donné lieu à un grand nombre de travaux et différentes hypothèses ont été émises sur la constitution du composé formé. La discordance entre les résultats obtenus tient à la méthode utilisée : l'analyse chimique dans le cas de précipités colloïdaux est délicate, le titrage conductimétrique ne fournit qu'une indication globale difficile à interpréter, quant aux mesures de pH elles ne constituent qu'une détermination partielle à partir de laquelle il est hasardeux de conclure à une formule contenant trois variables.

Le seul moyen d'analyser complètement le phénomène de la précipitation, lorsque cela est possible, est de suivre séparément au cours du titrage chacun des ions consécutifs de la solution.

Cette méthode a été appliquée à un certain nombre de sels de métaux lourds, en particulier à plusieurs sels de cadmium, et s'est montrée féconde en résultats ; seuls ceux relatifs au sulfate de cadmium sont donnés ci-dessous.

Méthode. — Soit a la concentration initiale (molécules-grammes/litre) du sel de cadmium, sulfate par exemple, et soit b la quantité de base ajoutée (molécules-grammes/litre) à un instant donné. Et désignons par α le rapport :

(1) $$\alpha = \frac{b}{a} = \frac{(OH^-)\ \text{ajouté}}{(Cd^{++})\ \text{initial}}$$

L'activité des divers ions en équilibre dans la solution surnageant le précipité peut être déterminée à l'aide d'une électrode appropriée en négligeant les potentiels de jonction liquide. Celle des ions OH^- se déduit directement de la mesure du pH. La concentration de ces ions est égale à :

$$(OH^-) = \frac{[OH^-]}{f_{OH}}$$

f_{OH} représentant le coefficient d'activité à la force ionique donnée de la solution, $[OH^-]$ l'activité et (OH^-) la concentration.

La quantité d'ions OH^- combinée dans le précipité est égale à :

(2) $$(OH^-)_{\text{combiné}} = b - (OH^-)$$

Mais jusqu'au voisinage de la précipitation totale (OH^-) est négligeable devant b et :

$$(OH^-)_{\text{combiné}} \# b.$$

D'autre part, soit E_α le potentiel d'une électrode de cadmium ou d'amalgame de cadmium pour une valeur donnée de α :

(3) $$E_a = E_0 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \text{Log}\,(Cd^{++})f_a$$

Avant toute addition de base on a :

$$E_a = E_0 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \text{Log}\, f_a$$

d'où :

(4) $$\text{Log}\,\frac{(Cd^{++})}{a}\frac{f_\alpha}{f_a} = \frac{E_a - E_\alpha}{RT/2\mathcal{F}}.$$

En présence d'un excès de sel neutre, la force ionique de la solution reste constante, $f_\alpha = f_a$, le premier terme de la relation (4) se réduit à $\text{Log}\,\frac{(Cd^{++})}{a}$.

Mais, en l'absence de sel neutre, la force ionique de la solution varie du début à la fin de la précipitation de $8a$ à $6a$. Les mesures de LAMER donnent le coefficient d'activité moyen du sulfate de cadmium. On

peut admettre que $f_{Cd} = f_{SO_4} = f_{SO_4Cd}$ ce qui permet de calculer $\frac{f_\alpha}{f_a}$. Mais, dans la plupart des cas, ce rapport peut être pris égal à 1. Pour une solution SO_4Cd 0,1 M, par exemple, cela revient à faire sur E_α (pour $\alpha = 2$) une erreur inférieure à 2 millivolts. Or, d'une part le potentiel de jonction liquide qui est négligé est peut-être de cet ordre de grandeur, d'autre part, la mesure du pH à l'électrode de verre est faite à une précision moindre.

Le potentiel de l'électrode de cadmium permet donc de calculer la concentration (Cd^{++}) des ions Cd^{++}. D'où l'on obtient :

$$(5) \qquad (Cd^{++})_{\text{combiné}} = a - (Cd^{++}).$$

Lorsqu'il s'agit du sulfate de cadmium la quantité des ions SO_4^{--} combinés dans le précipité peut être déterminée de la même façon à partir du potentiel d'une électrode à sulfate insoluble convenablement choisi. Le potentiel d'une telle électrode est, à l'instant initial et après l'addition $b = a\alpha$ de soude, respectivement :

$$E_a' = E_0' + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \text{Log}\, af_a$$

$$E_\alpha' = E_0' + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \text{Log}\, (SO_4^{--})f_\alpha$$

D'où :

$$(6) \qquad \text{Log}\, \frac{(SO_4^{--})}{a} \frac{f_\alpha}{f_a} = \frac{E_\alpha' - E_a'}{RT/2\mathcal{F}}.$$

Et

$$(7) \qquad (SO_4^{--})_{\text{combiné}} = a - (SO_4^{--})$$

La mesure des divers ions dans la solution surnageant le précipité permet donc de déterminer la composition de celui-ci.

Technique et mode opératoire. — *Electrodes de mesure* : L'activité des ions en solution est mesurée par la méthode potentiométrique, à l'aide d'une électrode appropriée, opposée à une électrode à calomel KCl saturé, en négligeant le potentiel de jonction liquide. Pour les trois ions principaux de la solution les électrodes suivantes ont été choisies :

1° Pour les ions H^+, une électrode de verre soigneusement étalonnée.

2° Pour les ions Cd^{++}, un amalgame de cadmium deux phases (12 % de Cd) ; le cadmium pur ne pouvant être utilisé en solution alcaline.

3° Enfin pour des ions SO_4^{--} une électrode $SO_4Pb/Pb.Hg$ (3 % Pb). J'ai montré dans un travail antérieur que cette électrode donne bien une mesure de l'activité des ions SO_4^{--} dans une gamme très étendue de pH. Tandis que l'électrode SO_4Hg_2/Hg ne peut être employée en milieu alcalin.

Mode de précipitation : La précipitation est effectuée de deux façons différentes :

A) La solution initiale est partagée en trois fractions de même volume dans chacune desquelles plonge une électrode de mesure (H^+, Cd^{++}, SO_4^{--}). Des additions successives de potasse sont effectuées de façon identique dans les trois vases et il est attendu le même temps entre chaque addition, en général 10 minutes. La mesure est effectuée en présence du précipité.

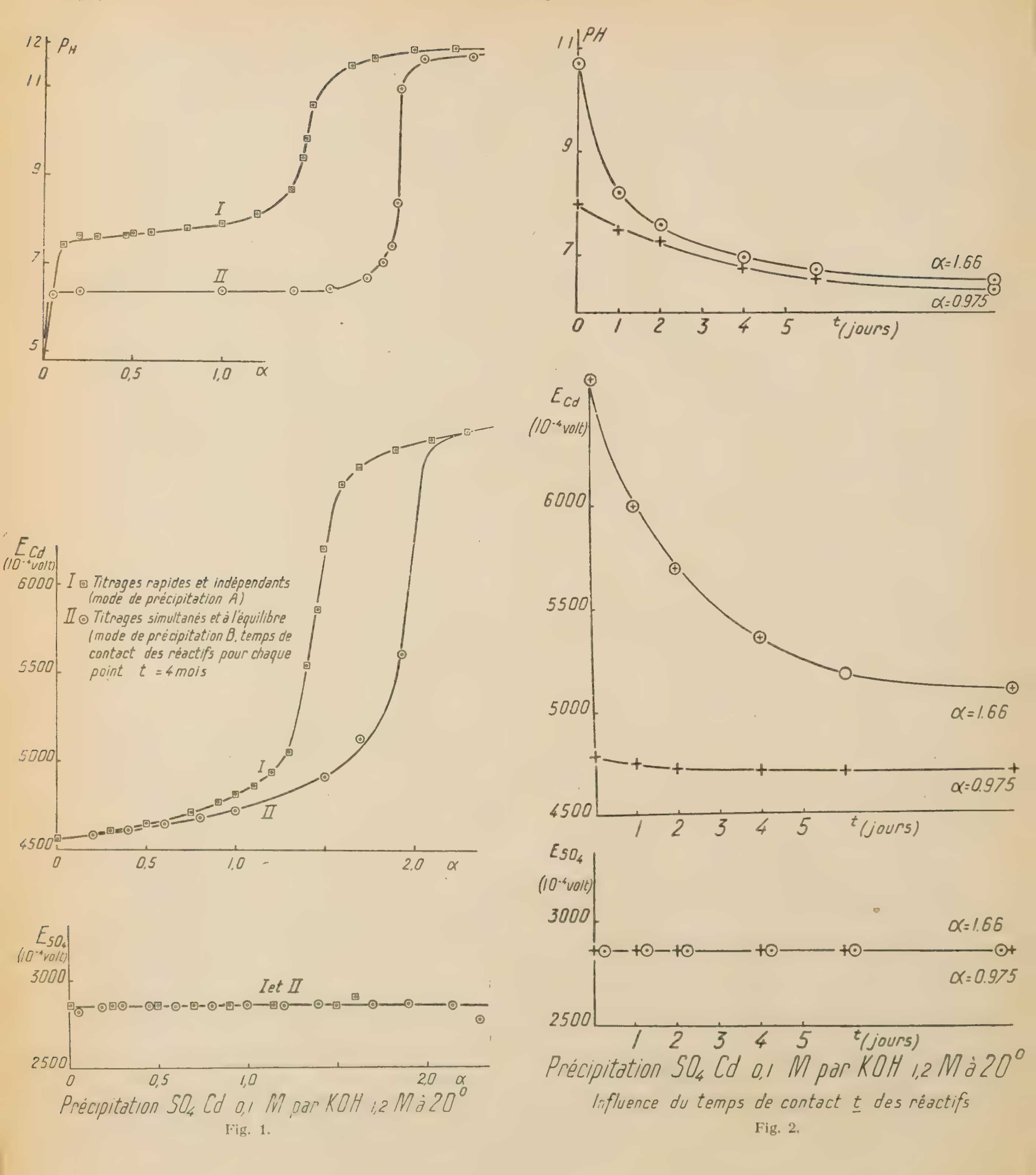
B) La solution initiale est répartie par volumes égaux dans une vingtaine de vases soigneusement paraffinés intérieurement ; des additions différentes de potasse sont faites dans chacun d'eux de façon à réaliser ainsi toutes les valeurs de α comprises entre 0 et 2, les flacons sont alors bien bouchés et maintenus au thermostat. Au bout d'un même temps t, le précipité formé est éliminé par filtration, c'est sur la même liqueur filtrée que sont mesurées les activités des trois ions.

Précautions : Tous les produits sont des produits purs pour analyses recristallisés, la potasse est soigneusement décarbonatée, les mesures sont faites sous azote dans un thermostat à température constante à ± 0°2.

Résultats. — *Titrages rapides et indépendants* : La précipitation est effectuée comme il est indiqué en A, c'est-à-dire assez rapidement, cependant lors de la mesure, le potentiel de chaque électrode est constant de telle sorte que chaque point semble se rapporter à un état d'équilibre.

Les courbes I de la figure 1 représentent, en fonction du rapport des concentrations $\frac{(OH^-)\text{ ajouté}}{(Cd^{++})\text{ initial}} = \alpha$, d'une part les variations de pH, d'autre part, les variations des potentiels E_{Cd} et E_{SO_4} des deux autres électrodes pour une solution initiale de SO_4Cd 0,1 M. Les courbes pH et E_{Cd} montrent un point d'inflexion, correspondant à la précipitation totale pour une valeur de α très nettement inférieure à 2 (de l'ordre de 1,46), ce qui semble confirmer, à première vue, l'hypothèse émise par la plupart des auteurs de l'existence d'un sel basique.

Mais, ainsi que l'indique la troisième courbe de la figure 1, le potentiel E_{SO_4} reste très sensiblement cons-



p_H
α
I
II
E_{Cd}
(10⁻⁴ volt)
I ⊡ Titrages rapides et indépendants (mode de précipitation A)
II ⊙ Titrages simultanés et à l'équilibre (mode de précipitation B, temps de contact des réactifs pour chaque point t = 4 mois
E_{SO_4}
(10⁻⁴ volt)
I et II
Précipitation SO_4 Cd 0,1 M par KOH 1,2 M à 20°
pH
α=1.66
α=0.975
t (jours)
Précipitation SO_4 Cd 0,1 M par KOH 1,2 M à 20°
Influence du temps de contact t des réactifs

Fig. 1.

Fig. 2.

tant pendant toute la précipitation, donc l'activité des ions SO_4^{--} dans la solution, et par conséquent leur concentration ne varie pas. Il faut en conclure qu'il n'y a pas d'ions SO_4^{--} à l'état combiné dans le précipité ; ce qui est en contradiction avec l'hypothèse d'un sel basique.

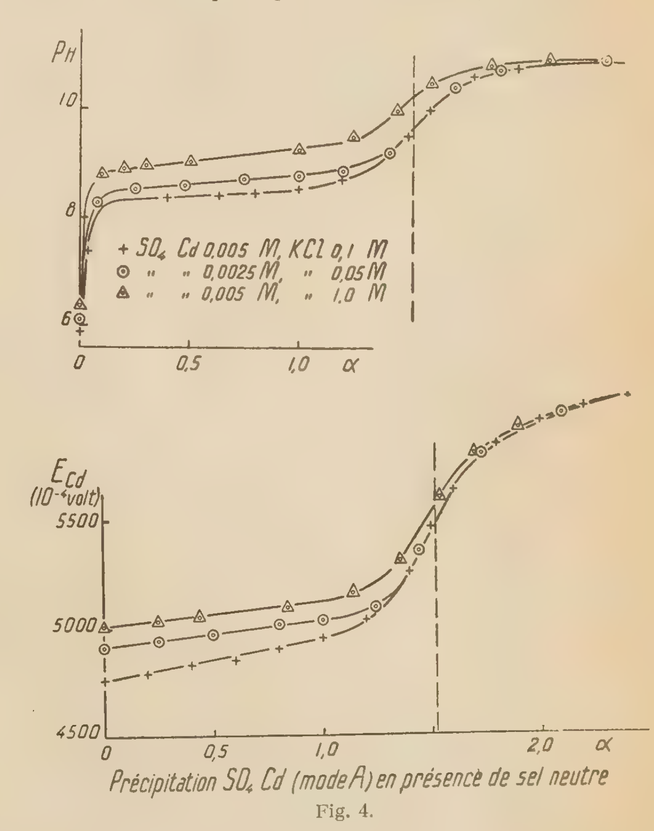
Influence du temps. Equilibre : La précipitation a été effectuée comme il a été indiqué en B avec des temps de contact t des réactifs pour chaque valeur de α variant de 1 heure à 4 mois.

valeur de α très voisine de 2 c'est-à-dire à l'état de $Cd(OH)_2$, ce qui ne prouve d'ailleurs pas que pour des valeurs de $\alpha < 2$ le composé formé soit $Cd(OH)_2$.

Influence de la concentration : Les courbes de la figure 3 représentent le titrage d'une solution SO_4Cd 0,01 M (précipitation A) et montrent que la précipitation totale a toujours lieu pour une valeur de $\alpha < 2$ ($\alpha = 1,75$ environ) et pas plus que dans le cas précédent il n'y a d'ions SO_4^{--} combinés dans le précipité. Notons, en outre, que le palier de la courbe $pH = f(\alpha)$

Précipitation SO_4 Cd 0,01 M par KOH 1,2 M à 20°
(mode de précipitation A)

Fig. 3.



Précipitation SO_4 Cd (mode A) en présence de sel neutre

Fig. 4.

Les courbes II de la figure 1 et celles de la figure 2 permettent d'affirmer que :

1° Le potentiel E_{SO_4} ne varie pas avec le temps t.

2° Le pH et le potentiel E_{Cd} atteignent une valeur constante au bout d'un temps variant avec la quantité de potasse ajoutée, mais au maximum, de l'ordre de 15 jours.

3° Plus le temps de contact t des réactifs est grand, à valeur de α constante, plus la solution surnageant le précipité est acide et moins celui-ci contient de Cd.

4° A l'équilibre, c'est-à-dire pour un temps t très grand (4 mois) la fin de précipitation a lieu pour une

est plus élevé lorsque la concentration est plus faible.

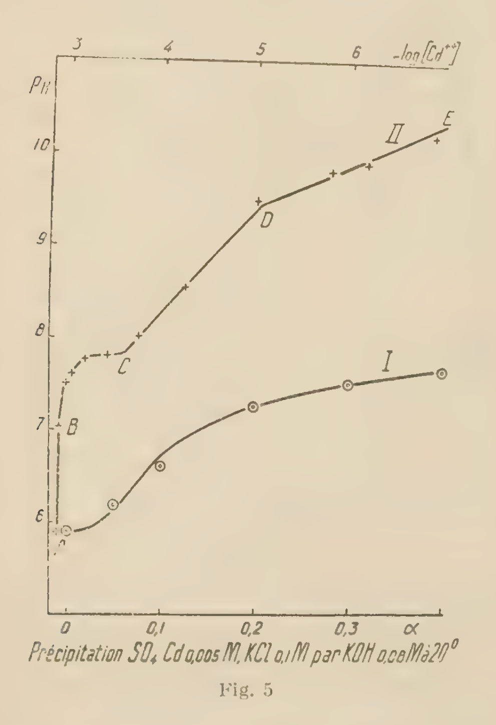
Influence des sels neutres : Afin d'assurer la constance de la force ionique au cours de la précipitation (A), j'ai effectué les courbes de titrage de solutions de sels de cadmium à différentes concentrations, en présence de quantités variées de sel neutre (KCl ou NO_3K).

Les courbes de la figure 4 représentent quelques résultats obtenus. On voit que le palier de la courbe des pH se déplace d'autant plus vers les valeurs

élevées que la proportion relative de sel neutre est plus grande, c'est-à-dire que le rapport des concentrations initiales $\frac{(Cl)}{(Cd)}$ est plus considérable. Mais ce déplacement est très supérieur à celui que l'on peut calculer à partir de la variation des coefficients d'activité des ions en fonction de la force ionique de la solution.

Par contre, si le temps de contact des réactifs est le même dans tous les cas, la fin de la précipitation a lieu pour des valeurs très voisines de α quelle que soit la proportion de sel neutre ajouté.

Détermination du début de précipitation : Pour déterminer avec une certaine précision le commencement de la précipitation, il faut utiliser pour le titrage une



Précipitation SO_4Cd 0,005 M, KCl 0,1 M par KOH 0,08 M à 20°

Fig. 5

solution basique suffisamment diluée. La courbe I de la figure 5 représente le début d'une courbe de précipitation (mode de précipitation A). Elle montre qu'il y a d'abord titrage d'un acide fort, acide présent dans la solution du fait de l'hydrolyse. Évidemment ce n'est qu'après neutralisation de cet acide, c'est-à-dire à un pH supérieur à celui du point d'inflexion (pH = 6,6 dans le cas de la figure 5) que doit commencer la précipitation.

Mais celle-ci, débute-t-elle en ce point ou seulement lorsque l'on a atteint le palier ?

Une remarque s'impose : dans des conditions de précipitation identiques, c'est-à-dire pour un même temps de contact des réactifs (mais inférieur à celui correspondant à l'équilibre), la position du point d'inflexion (courbe I, fig. 5) dépend essentiellement de la concentration de la base ajoutée.

On peut mettre en évidence ce début de précipitation avec plus de certitude en traçant les courbes représentant les variations du pH en fonction du potentiel E_{Cd}. ou mieux du logarithme de l'activité des ions Cd^{++} calculée comme il a été indiqué plus haut ; les deux mesures pH et E_{Cd} étant faites dans les mêmes conditions.

La courbe II de la figure 5 montre très nettement que, pour le sel considéré, la concentration en ions Cd^{++} ne varie pratiquement pas dans la solution depuis pH = 5,9 jusqu'à pH = 7,0. Puis à partir de ce pH et jusqu'à pH = 7,8 il y a une nette diminution de la concentration des ions Cd^{++}. Le début de la précipitation doit donc se placer entre $7{,}0 < pH < 7{,}8$ (très probablement dès pH = 7,0). Après quoi la précipitation se poursuivant, la pente de la courbe $pH = f(-\log [Cd^{++}])$ augmente et peut d'ailleurs renseigner comme nous le verrons plus loin sur le précipité formé.

Détermination du rapport $\frac{(Cd)}{(OH)}$ dans le précipité :

— Les résultats ci-dessus établissent que dans le sulfate de cadmium, aussi bien à l'équilibre que dans la précipitation rapide, tous les ions SO_4^{--} restent dans la solution ; seuls les ions Cd^{++} et OH^- précipitent.

Le rapport n des concentrations $\frac{(Cd)}{(OH)}$ dans le précipité peut être calculé comme il a été indiqué plus haut. Le tableau I donne le résultat de ce calcul pour SO_4Cd 0,1 M (titrage à l'équilibre, courbes II fig. 1).

Les valeurs f du coefficient d'activité des ions Cd^{++} ont été interpolées à partir des résultats de Lamer et Parks en supposant $f_{Cd} = f_{SO_4} = f_{SO_4Cd}$ la force ionique de la solution étant prise égale à $\mu = 8a\left(1 - \frac{\alpha}{8}\right)$ ce qui n'est qu'approximatif, car si $(SO_4^{--}) = a$ et si les ions OH^- ou H^+ sont négligeables devant SO_4^{--}, la concentration des ions Cd^{++} n'est pas rigoureusement égale à $\frac{2a - b}{2} = a\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)$, le précipité formé n'étant pas $Cd(OH)_2$.

La 5ᵉ colonne du tableau ci-après donne la valeur calculée à partir de la courbe de la figure 1 d'après la relation (4). La 6ᵉ colonne donne la valeur vraie

de la concentration, compte tenu de la variation de la force ionique. Enfin la dernière colonne donne $n = \frac{(Cd^{++})_{\text{combiné}}}{(OH^{-})_{\text{combiné}}}$ dans le précipité.

TABLEAU I

Précipitation (équilibre) de SO_4Cd 0,1M *par* KOH *à* 20°

α	μ	f	$\frac{f_\alpha}{f_a}$	$(Cd^{++})\frac{f_\alpha}{f_a}$	(Cd^{++})	n	
0	0,80	0,137	1.000	0,100	0,1000		
0,2	0,78	0,138	1.007	0,086	0,0866	0,67	Moyenne 0,67
0,4	0,76	0,140	1,022	0,072	0,0736	0,66	
0,6	0,74	0,141	1.029	0,058	0,0597	0,67	
0,8	0,72	0,143	1.044	0,044	0,0459	0,67	
1,0	0,70	0,145	1.058	0,030	0,0316	0,68	
1,2	0,68	0,147	1.073	0,016	0,0172	0,69	
1,4	0,66	0,149	1.087	0,007	0,0076	0,66	
1,6	0,64	0,151	1.102	0,002	0,0022	0,61	
1,8	0,62	0,154	1.124	0,0008	0,0009	0,55	
2,0	0,60	0,156	1.138	0	0	0,50	

On voit que, bien que la précipitation totale se produise pour $\alpha = 2$, le composé formé n'est pas, même à l'équilibre, $Cd(OH)_2$, sauf tout à fait en fin de précipitation.

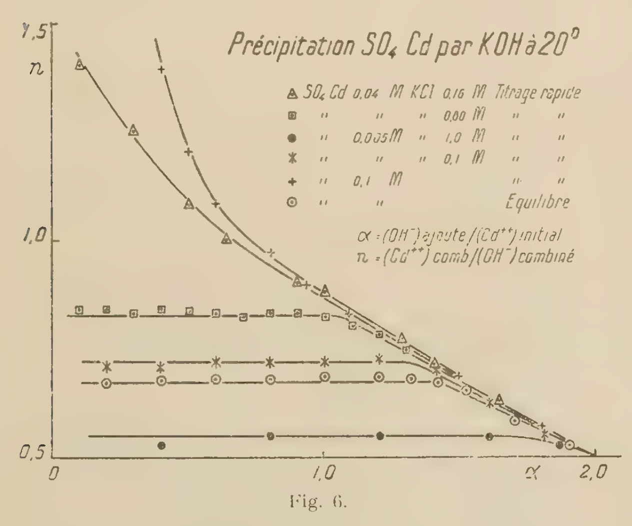


Fig. 6.

Les courbes de la figure 6 représentent en fonction de α les variations de $n = \frac{(Cd^{++})_{\text{combiné}}}{(OH^{-})_{\text{combiné}}}$ pour différentes solutions étudiées. Elles mettent en évidence les faits suivants :

1° Dans un titrage rapide et en l'absence (ou en présence d'une faible quantité) de sel neutre, le précipité évolue constamment et n'atteint la composition $Cd(OH)_2$ qu'au delà du point d'inflexion de la courbe pH $= f(\alpha)$, c'est-à-dire lorsque la base est en excès.

2° A l'équilibre ou en présence d'un excès de sel neutre il y a formation d'un composé apparemment défini, mais différent suivant la quantité de sel neutre, et qui évolue à partir d'une valeur variable de α pour atteindre la composition $Cd(OH)_2$ lorsque la potasse est en excès.

3° La composition initiale du précipité est d'autant plus voisine de $Cd(OH)_2$ que la proportion de sel neutre dans la solution est plus grande.

Discussion des résultats. Mécanisme de la précipitation. — L'ensemble des résultats ci-dessus montre que lorsque l'on ajoute une solution basique à une solution d'un sel de cadmium, on peut distinguer plusieurs stades dans le phénomène étudié.

1° Tout d'abord, avant l'apparition du précipité, il y a titrage de l'acide présent dans la solution du fait de l'hydrolyse. Et cet acide est un acide fort.

Dans des travaux antérieurs, j'ai montré, en étudiant l'hydrolyse par dilution d'un certain nombre de sels de cadmium, qu'il existe une relation simple entre l'activité des ions Cd^{++} et celle des ions H^+.

(sulfate, chlorure, nitrate, trichloracétate, acétate $c > 0{,}05$M)

(8) $$[Cd^{++}] = K_1[H^+]$$

(benzène sulfonate $c < 0{,}01$M),

(9) $$[Cd^{++}] = K_2[H^+]^2$$

(benzène sulfonate $c > 0{,}01$M, acétate $c < 0{,}05$ M, sulfanilate).

(10) $$[Cd^{++}] = K_3[H^+]^3$$

La relation (8) n'étant compatible ni avec la présence dans la solution de molécules $Cd(OH)_2$ dissoutes ou précipitées, ni avec celle d'ions $CdOH^+$ ou Cd^+, il m'a paru nécessaire de faire intervenir la formation d'un ion complexe qui dans le cas du sulfate pourrait être

$$[SO_4 = \underset{\underset{H_2O}{|}}{Cd} - OH]^-.$$

Cette hypothèse faite pour expliquer les résultats expérimentaux obtenus dans l'étude de l'hydrolyse par dilution, permet de rendre compte du début de la courbe de titrage précédant la précipitation proprement dite.

Une remarque préliminaire doit être fait : Si l'on ajoute une base diluée à une solution d'un sel de cadmium qui contient en réalité des ions Cd^{++}, SO_4^{--}, H^+

et complexes dont l'équilibre peut être représenté par :

$$(11)\ Cd^{++} + SO_4^{--} + 2H_2O \rightleftarrows (SO_4 = Cd - OH)^- + H^+$$
$$H_2O$$

il y a déplacement de cet équilibre, et l'on doit titrer une quantité plus grande d'ions H^+ que celle correspondant au pH initial. C'est ce que montre la courbe I de la figure 5.

(H^+) initial $= 10^{-6}$ environ
(OH^-) ajouté au point d'équivalence $= 10^{-4}$ environ.

Désignons par a la concentration initiale (mol.g/litre) de sulfate de cadmium et par b la concentration équivalente de la base ajoutée à un instant donné.
On a :

$$a = (SO_4^{--}) + (comp.^-) = (Cd^{++}) + (comp^-)$$
$$2(Cd^{++}) + (H^+) + b = 2(SO_4^{--}) + (OH^-) + (comp^-)$$
$$\frac{[comp^-]\,[H^+]}{[Cd^{++}]\,[SO_4^{--}]} = k_1$$

D'où :

$$[H^+] = k_1' \frac{(a - b - (H^+) + (OH^-))^2}{b + (H^+) - (OH^-)}$$

en désignant par $k_1' = k_1 \frac{f_{Cd} f_{SO_4}}{f_{comp.}}$ la constante apparente de la réaction d'équilibre (11).

La relation précédente se simplifie évidemment dans la région de la courbe considérée ; b, (H^+) et (OH^-) étant négligeables devant a. Donc :

$$(12)\qquad [H^+] = k_1' \frac{a^2}{b + (H^+) - (OH^-)}$$

Tout à fait au début de la courbe, la base étant très diluée et la solution étant encore acide la relation (12) se réduit, en négligeant le coefficient d'activité des ions H^+, à :

$$(13)\quad [H^+]^2 = k_1' a^2 \quad \text{d'où} \quad pH = \frac{1}{2} pk_1' - \log a.$$

Mais, dès que quelques additions de base ont été faites, c'est au contraire le terme b qui l'emporte sur la différence $(H^+) - (OH^-)$ et la relation (12) devient :

$$(14)\quad [H^+] = k_1' \frac{a^2}{b} \quad \text{d'où} \quad pH = (pk_1' - 2\log a) + \log b.$$

Les courbes de la figure 7 représentent les variations du pH en fonction du log b pour deux solutions de sulfate de cadmium. Elles montrent que les relations (13) et (14) sont vérifiées. En effet, au début, le pH est bien, ainsi que le veut la relation (13), indépendant de b. Puis la courbe pH $= f(\log b)$ tend, ainsi que l'indique la relation (14) vers une droite de pente égale à 1. De plus ces courbes permettent de calculer :

SO_4Cd 0,02M	(relation 13)	$pk_1' = 6{,}3$
SO_4Cd 0,02M	(relation 14)	$pk_1' = 6{,}3$
SO_4Cd 0,01M	(relation 13)	$pk_1' = 6{,}5$
SO_4Cd 0,01M	(relalion 14)	$pk_1' = 6{,}5$

Accord d'autant plus satisfaisant que les deux solutions ne sont pas à la même force ionique.

Ainsi, le début de toutes les courbes obtenues s'explique par le titrage d'un acide fort à anion complexe, celui-ci contenant à la fois SO_4^{--} et Cd^{++} dissimulés.

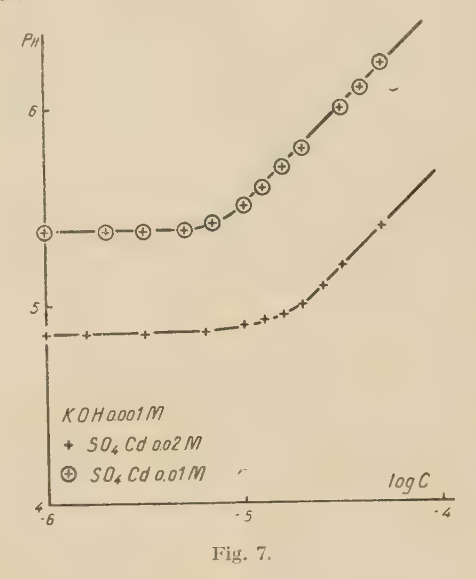


Fig. 7.

Le phénomène de l'hydrolyse est donc dû à la présence de cet acide dans la solution et non à la formation de molécules dissoutes $Cd(OH)_2$ et SO_4H_2.

2° Cet acide complexe étant titré, la précipitation proprement dite apparaît.

Certains auteurs prennent arbitrairement comme pH de début de précipitation celui que l'on obtient en prolongeant jusqu'à l'axe des ordonnées le palier de la courbe pH $= f(\alpha)$. Cette façon d'opérer n'est pas justifiée. Les courbes de la figure 5 montrent sans ambiguïté que la précipitation commence tout de suite après le point d'inflexion de la courbe I figure 5, c'est-à-dire, pour le cas envisagé, dès pH $= 7{,}0$, sûrement avant pH $= 7{,}4$. Or si l'on prolongeait le palier de la courbe I (courbe complète) on obtiendrait pour pH de début de précipitation pH $= 7{,}6$. D'où une erreur de 1 à 2 ou 4 dans l'évaluation de la concentration des ions H^+ qui retentit sur les calculs faits

à partir de telles valeurs. Mais cette erreur peut être beaucoup plus considérable puisque la position du point d'inflexion et celle du palier sont fonction de la concentration de la base employée.

3° La précipitation se poursuivant la constance du potentiel E_{SO_4} démontre indubitablement qu'il n'y a pas d'ions SO_4^{--} engagés dans le précipité, donc que ce n'est pas un sel basique qui constitue celui-ci. Par conséquent les formules de sels basiques que l'on peut établir à partir des courbes pH = $f(\alpha)$, soit en considérant la valeur α de la fin de précipitation, soit en comparant des courbes à des concentrations différentes, sont sans fondement.

Mais il ne s'agit pas non plus de l'hydroxyde $Cd(OH)_2$. En effet, le rapport $n = \frac{(Cd^{++})_{combiné}}{(OH^-)_{combiné}}$ varie au cours d'une même opération suivant le mode de précipitation et la proportion relative de sel neutre ajouté, il n'atteint la valeur $n = 1/2$ qu'en présence d'un excès de base. En outre, les courbes pH = f(log $[Cd^{++}]$) telles que celles de la figure 5 présentent après que la précipitation a commencé deux portions rectilignes CD et DE de pentes très différentes. La pente de la première CD dépend du mode de précipitation et de la quantité de sel neutre ajoutée, elle est toujours très différente de 1/2 ainsi que l'exigerait la relation $[Cd^{++}]\ [OH^-]^2$ = constante, elle est généralement assez voisine de 1. La portion DE, a, au contraire, une pente égale à 1/2, mais elle correspond toujours à un excès de base, le point D se rapportant à un pH plus élevé que celui de la précipitation totale.

Il semble donc que l'on doive considérer les particules du précipité comme constituant un système dispersé ayant une structure analogue à celle proposée par J. Duclaux pour l'hydroxyde ferrique. Structure qui a depuis été étendue (R. Audubert) aux granules de ferrocyanures de potassium, d'oxyde d'étain, de bromure d'argent, de mastic, etc. Dans le cas de l'hydroxyde de cadmium étudié, la partie inerte de la micelle serait constituée par des molécules de $Cd(OH)_2$ sur lesquelles seraient fixés des ions Cd^{++} assurant la charge du granule. Au cours de l'addition de base, cette charge diminue et il ne reste plus en présence d'un excès d'alcali, que la partie inerte $Cd(OH)_2$. Dans un titrage rapide et en l'absence de sel neutre, cette évolution de la micelle est continue. A l'équilibre, ou en présence d'une quantité suffisante de sel neutre, la micelle a une charge constante pendant la plus grande partie du titrage, puis, à partir, d'une certaine addition de base, elle commence à évoluer pour tendre vers $Cd(OH)_2$. Le point à partir duquel la micelle commence à évoluer, comme sa charge initiale, sont tous deux fonction de la proportion de sel neutre présent dans la solution. Cette façon de voir pourrait être confirmée par l'étude du signe de la charge, déterminée par électrophorèse.

Conclusions. — L'étude de la précipitation, comme celle de l'hydrolyse des sels de cadmium, ne peut être conduite avec sécurité que si l'on suit, en même temps et sur la même solution, l'évolution de tous les ions de celle-ci.

Dans ces conditions les faits observés conduisent aux conclusions suivantes :

1° La précipitation est précédée de la neutralisation de l'acide présent du fait de l'hydrolyse : acide fort à anion complexe contenant SO_4^{--} et Cd^{++} à l'état dissimulé.

2° La précipitation débute à un pH nettement inférieur à celui du palier de la courbe pH = f (OH– ajouté).

3° Le précipité formé ne contient pas, dans le cas de SO_4Cd, d'anions SO_4^{--}, mais, outre les molécules H_2O, uniquement Cd^{++} et OH^-. La proportion des atomes Cd et des groupements OH, ne correspond pas à $Cd(OH)_2$.

4° La seule image plausible est celle d'une micelle colloïdale, à partie inerte constituée par des molécules $Cd(OH)_2$ et dont la charge est assurée par des ions Cd^{++}.

BIBLIOGRAPHIE

R. Audubert. — *Propriétés electrochimiques des systèmes dispersés.*, Gauthier-Villars, 1944.
Britton. — *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 2148.
Britton et Wilson. — *J. Chem. Soc.*, 1932, , 2550 ; 1933, 9.
J. Duclaux. — *Les Colloïdes.*, Gauthier-Villars, 1925.
W. Freiknecht et W. Gerber. — *Helv. Chem. Acta*, 1454, **28**, 1945.
Getman. — *J. Phys. Chem.*, 1928, **32**, 91 et 940.
Warned. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, **39**, 252.
V. K. Lamer et Parks. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 2040.
MacBain et Van Rysselbergh. — *J. Phys. Chem.*, 1931, **35**, 999.
T. Mœller et P. W. Rhymer. — *J. Phys. Chem.*, 1942, **16**, 477.
Piater. — *Z. Anorg. Chem.*, 1928, **174**, 321.
M. Quintin. — *C. R.*, 1947, **224**, 743.
M. Quintin. — *C. R.*, 1938, **206**, 1215.
M. Quintin. — *C. R.*, 1942, **214**, 538.
M. Quintin. — *J. Chim. Phys.*, 1942, **39**, 134 ; 1927, **24**, 712.
De Wijs. — *Rec. Travaux chimiques*, P. B., 1925, **44**, 663,

FORME DES CRISTAUX ET VITESSE DE CROISSANCE LORS DE LA RECRISTALLISATION DE L'ALUMINIUM

W. G. BURGERS, Professeur à Delft

RÉSUMÉ

La présente note attire l'attention sur des particularités de la forme des lignes de séparation des cristaux dans de l'aluminium récristallisé, qui peuvent se présenter si l'on admet l'existence de différences réelles dans la vitesse de croissance des cristaux adjacents.

1. Pour comprendre le phénomène de recristallisation, il est important de savoir si les divers cristaux dans un échantillon qui recristallise présentent des différences dans leur vitesse de croissance.

Pour mesurer cette vitesse, on part d'éprouvettes ayant la forme de plaques minces (d'une épaisseur, par exemple, de 1 mm.).

Ces plaques sont étirées de quelques %, puis recuites à une température élevée (pour l'aluminium par exemple 600°C) pendant des durées connues. Au moyen d'un décapage chimique (dans le cas de l'aluminium, avec de l'acide hydrofluorique et de l'eau régale) on peut rendre visibles les nouveaux cristaux et suivre leur mode de croissance.

2. Si les plaques originales sont monocristallines elles-mêmes, les nouveaux cristaux montrent des formes plus ou moins régulières avec des contours réguliers rhomboédriques. La figure 1, qui est due à Kornfeld et Rybalko (1), en donne un exemple.

Il s'ensuit que le nouveau cristal progresse de préférence parallèlement ou perpendiculairement à des directions cristallographiques définies. Cette conclusion trouve une confirmation dans la figure suivante (fig. 2) qui montre un cristal-mère A, lequel fut étiré de quelques %, puis recuit à 600° C pendant 8, 15 et 25 minutes. Il s'est formé un nouveau cristal B et on voit que la vitesse de croissance de B montre une anisotropie prononcée, étant zéro dans la direction perpendiculaire à la frontière droite.

Jusqu'à présent, la recherche des orientations relatives des cristaux croissants et des cristaux-mères n'a pas encore permis de découvrir les lois qui régit le déplacement des frontières entre deux réseaux cristallins.

3. Si le matériau original est *polycristallin* et quasi isotrope, les nouveaux cristaux (A dans la fig. 3) se forment pendant la recristallisation aux dépens de nombreux petits grains du matériau original avec des orientations quelconques (*a*, *b*, ...).

Il existe des différences dans les vitesses avec lesquelles les grains individuels sont consumés ; la forme dentelée des contours des cristaux nouveaux, phénomène d'autant plus prononcé que les grains du matériau original sont moins fins (voir fig. 4 *a* et *b*) est une indication.

Ces différences sont assez petites parce que dans un matériau à grains très fins les nouveaux cristaux ont une forme à peu près circulaire, ce qui veut dire qu'ils

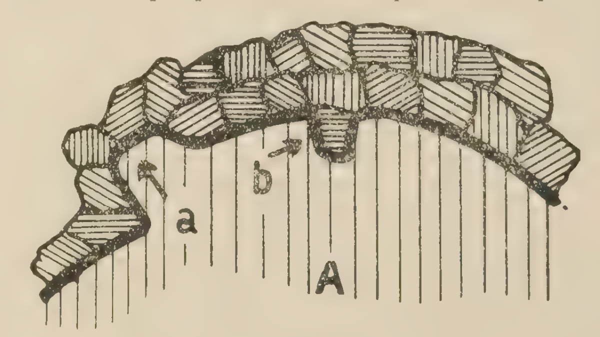


Fig. 3.

ont une vitesse de croissance moyenne à peu près constante donnée d'une part par l'orientation du cristal croissant d'autre part par l'ensemble des orientations des petits grains environnants.

4. Plusieurs chercheurs ont mesuré cette vitesse moyenne, en mesurant l'accroissement du diamètre des cristaux circulaires après des temps de recuit déterminés (fig. 5, due à von Arkel).

La figure 6 donne, par exemple, les valeurs trouvées par Kornfeld et Pawlow (2) pour l'aluminium pour une température de 450° C. La valeur moyenne trouvée dans ce cas est d'un ordre de grandeur de 1/2 mm. par minute. On déduit de leurs résultats que la vitesse est à peu près constante dans le temps.

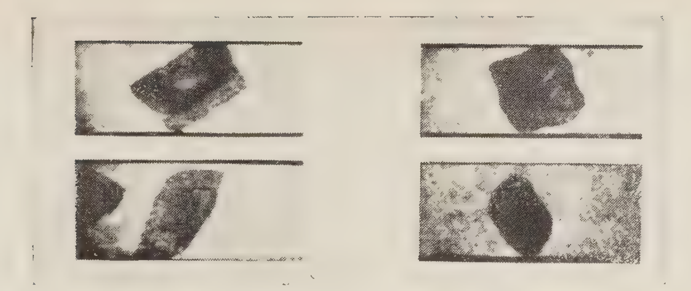


Fig. 1.



Fig. 2.

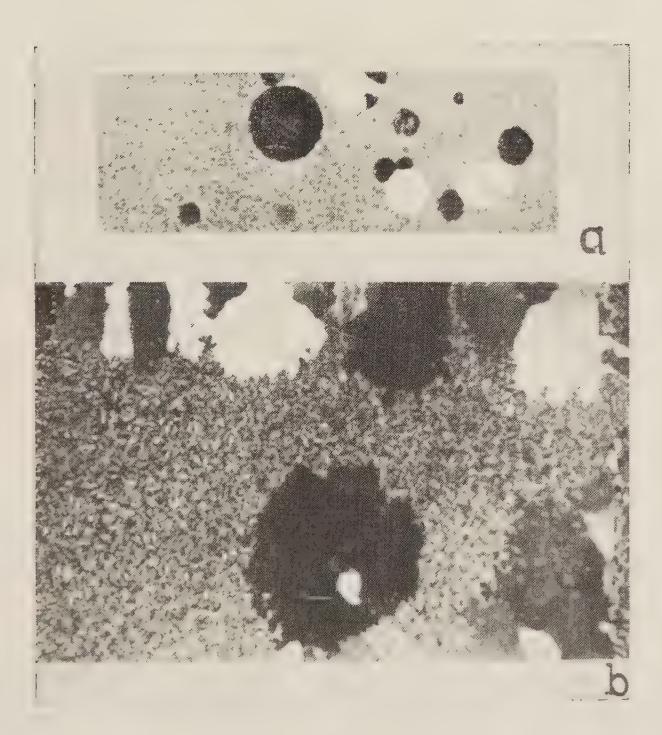


Fig. 4.

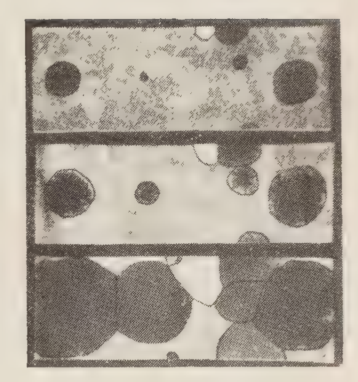


Fig. 5.



Fig. 9.



Fig. 10.

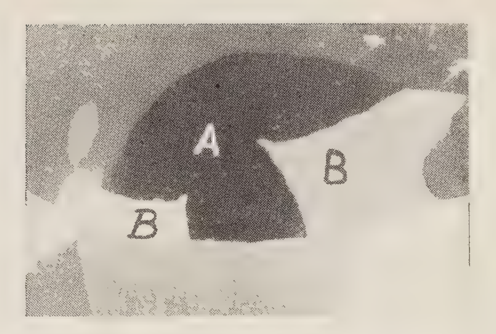


Fig. 14.

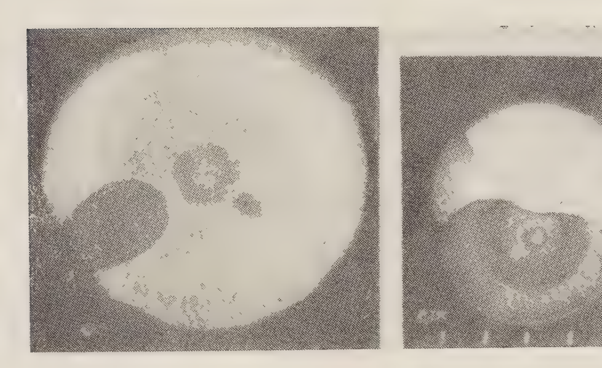


Fig. 11.

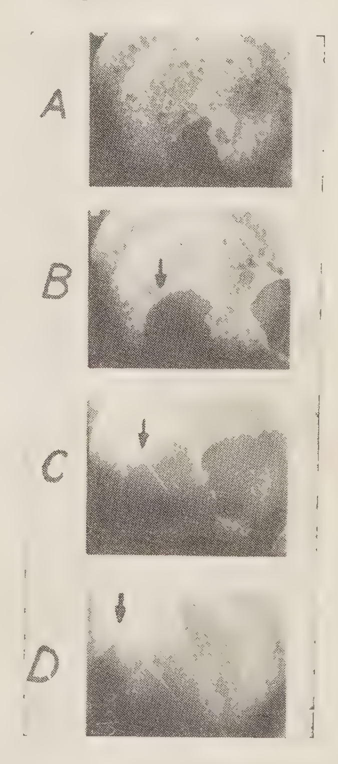


Fig. 16.

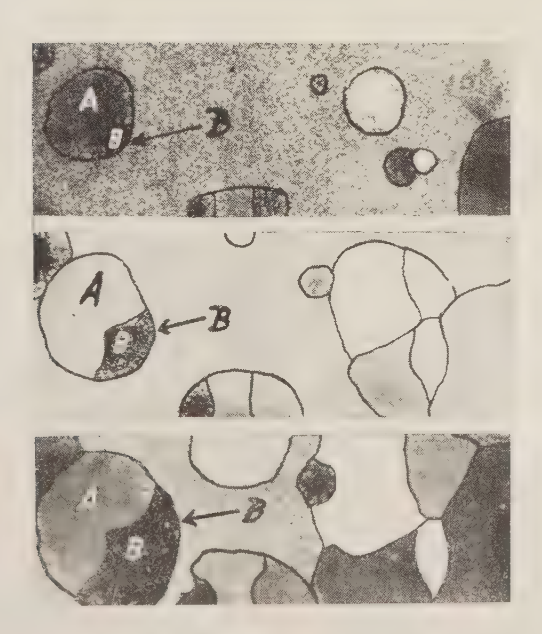


Fig. 13.

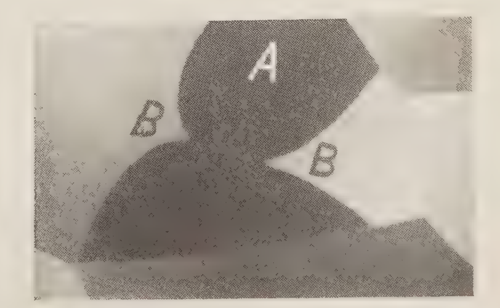


Fig. 17.

Quant à la question qui nous intéresse ici, savoir s'il existe des différences de vitesse entre les divers cristaux, la représentation graphique en suggère la possibilité, vu les différences dans l'inclinaison des droites qui donnent le diamètre des cristaux en fonction du temps de recuit. Mais la précision des mesures actuelles est insuffisante pour donner une réponse nette à cette question.

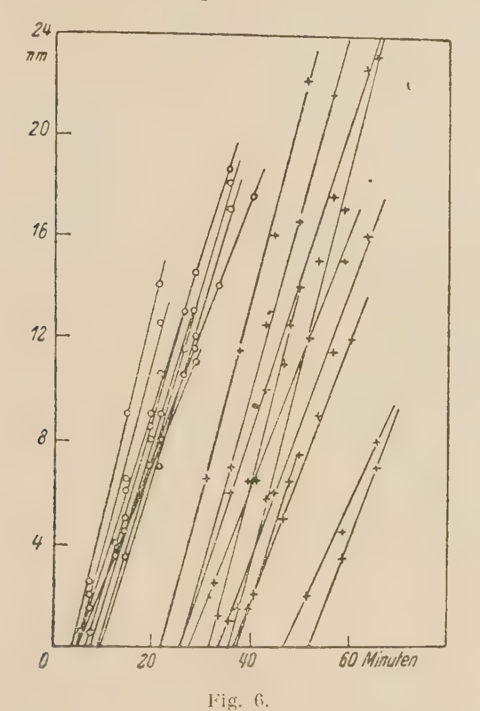


Fig. 6.

5. Cependant une telle réponse peut être obtenue par voie indirecte, en analysant la forme des frontières entre les cristaux dans une plaque complètement recristallisée, c'est-à-dire une plaque dans laquelle les nouveaux cristaux ont dévoré tous les grains fins originaux et ont crû jusqu'à ce qu'ils se touchent mutuellement.

Une analyse mathématique de ces frontières, telle que l'a exécutée M. J. Sandee ([3]) dans mon laboratoire en traitant les échantillons comme des surfaces à deux dimensions, permet de prévoir toutes les formes possibles qui peuvent se présenter dans ce cas.

Ici, nous donnons seulement un résumé de ces résultats ; pour les détails il faut consulter le travail original. Si, par exemple, la croissance de deux centres nucléaires A et B commence au même moment et avec la même vitesse, il est évident que la frontière commune entre les deux cristaux résultants sera formée par la bissectrice perpendiculaire à la ligne joignant A à B (fig. 7 *a*). Dans le cas où les deux vitesses sont égales mais où, au moment où B commence à croître, A a déjà une certaine grandeur *s* (fig. 7 *b*), la ligne de séparation entre A et B prendra la forme d'une hyperbole (lieu géométrique des points pour lesquels la différence AP-BP a la valeur constante *s*).

6. Le cas qui nous intéresse spécialement est celui où la vitesse de croissance de B est plus grande que celle de A. Il n'est pas difficile de prévoir que dans ces conditions le cristal B va croître autour du cristal A, ainsi à la fin A est complètement enveloppé par B. L'analyse mathématique (voir 3) montre que le cristal enveloppé A prendra une forme de la figure suivante (fig. 8).

S'il se forme l'une ou l'autre de ces deux formes (piriforme ou en forme de cœur) dépend des valeurs relatives de la distance des centres nucléaires A et B, de la grandeur de A au moment où B commence à croître et du rapport des deux vitesses de croissance. De l'analyse mathématique, il s'ensuit que ce rapport lui-même est donné par le consinus de l'angle α, 2α étant l'angle du sommet de l'extrémité pointue.

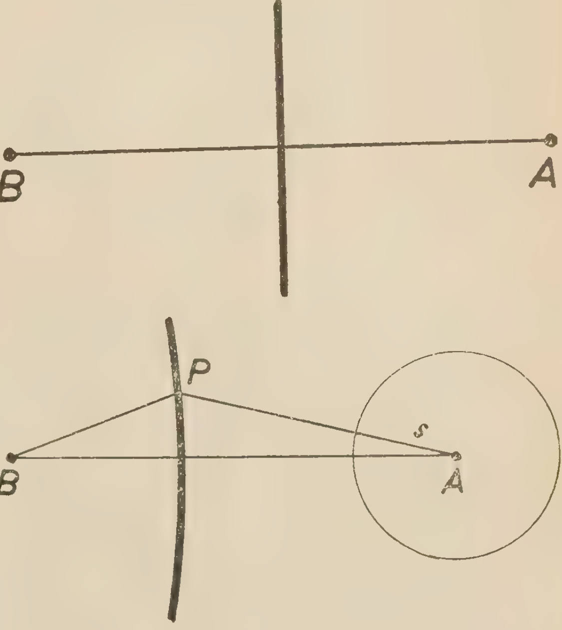


Fig. 7 *a* et *b*.

Or la figure 9, qui est une photographie de deux plaques d'aluminium recristallisées avec des cristanx ayant des dimensions de plusieurs cm., nous montre que des cristaux enveloppés, de la forme prévue par l'analyse mathématique, se sont effectivement formés

De plus, la figure 10 montre chez B une partie d'un cristal en forme de cœur.

7. Il est intéressant de mentionner que l'on peut imiter la formation de ces différents types de frontières inter-cristallines à l'aide d'une technique microbiologique, comme l'a fait M. Sandee. Dans ce but, il faut déposer, par exemple, sur une surface de gélatine pourvue de substances nutritives, à deux endroits séparés, à l'aide d'une aiguille spéciale, des petites quantités de deux espèces de moisissures. Les cellules se développent en des colonies circulaires, avec des vitesses différentes ; et leurs « frontières » font voir

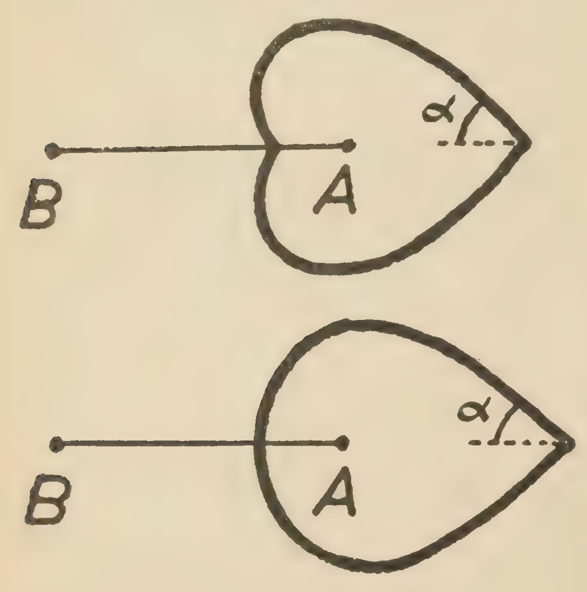


Fig. 8.

précisément les types de courbe rencontrées dans les plaques d'aluminium recristallisées (fig. 11).

8. Comme on le voit, la présence des cristaux enveloppés est une preuve indirecte, mais sûre, que les différents cristaux, formés lors de la recristallisation de l'aluminium, montrent des différences réelles dans leurs vitesses de croissance.

Il nous faut laisser ici non traitée la question essentielle : quelle est la cause de ces différences ? Sont-elles dues à une différence d'orientation des cristaux voisins ; ou ont-elles une cause plus profonde, en ce qu'elles présentent une indication qu'il existe des différences dans la « perfection » des nouveaux cristaux. Cette question n'est pas encore résolue.

9. Pour conclure nous voulons discuter en quelques mots un cas spécialement intéressant.

Imaginons qu'au moment où le cristal A a atteint la grandeur indiquée dans la figure 12, par le cercle pointillé, un centre nucléaire B, situé précisément sur la circonférence de A, commence à se développer dans un cristal. Que se passera-t-il ?

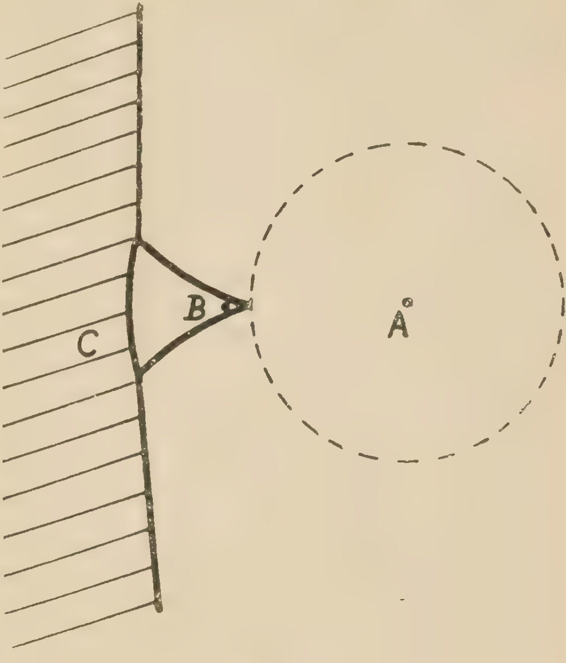


Fig. 12.

Si la vitesse de croissance de B est plus petite que celle de A, B n'a aucune possibilité de se développer.

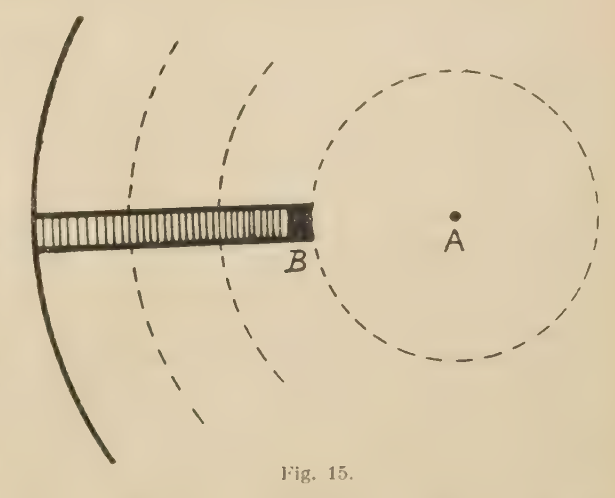


Fig. 15.

Si, au contraire, B croît plus vite que A, l'analyse mathématique montre que B prendra la forme pointue, indiquée dans la figure. En général la croissance de B sera arrêtée après quelque temps, à cause de la

naissance dans la plaque d'aluminium d'autres nouveaux cristaux comme C ; par suite on peut s'attendre à la formation de cristaux « pointus » situés à la frontière de deux cristaux.

La figure 13 nous montre des phases successives de la formation d'un tel cristal pointu B dont les plaques d'aluminium fournissent plusieurs exemples (fig. 14). Ce sont des cristaux dont la croissance est pour ainsi dire « stimulée » par un autre cristal A, en ce sens que leur croissance n'a pas commencé avant que cet autre cristal croissant (A) soit venu en contact avec le centre nucléaire de (B).

10. Supposons enfin que le cristal « stimulé » B a la même vitesse de croissance que le cristal « stimulant » A. Dans ce cas B se développera, comme le montre l'analyse mathématique, en forme d'une lamelle étroite, limitée par des frontières parallèles, comme le montre la figure 15.

Dans la figure suivante (16) nous donnons un exemple de la formation progressive d'une telle lamelle pendant la recristallisation dans une bande laminée de fer-nickel. Dans ce cas les images ont été obtenues à l'aide d'une « loupe électronique » faisant usage de la différence de l'intensité d'émission des électrons des divers cristaux ([4]).

L'analyse röntgénographique a montré que les cristaux stimulés forment des cristaux jumeaux par rapport aux cristaux stimulants. La cause et la signification physique de ce processus de « stimulation » ne sont pas encore expliquées ([5]). Ni non plus le fait expérimental rencontré assez souvent, que dans le même cristal A il se forme deux cristaux stimulés B et B′, dirigés en sens opposés (fig. 17).

Delft, août 1946.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Kornfeld et F. Rybalko. — *Physik. Z. Sowjet Union*, **12** (1937), 658.
(2) M. Kornfeld et W. Pawlow. — *Physik. Z. Sowjet Union*, **6** (1934), 537.
(3) J. Sandee. — *Physica*, **9** (1942), 741 ; voir aussi : W. G. Burgers et W. May. — *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, **64** (1945), 5.
(4) W. G. Burgers. — *Revue Technique Philips*, **1** (1936), 312, 321.
(5) *Remarque ajoutée au placard* (*nov.* 1947) : Voir cependant *Nature* (London), **160** (1947), 398 ; *Proc. Roy. Acad. Sc. Amsterdam*, **50** (1947), 452.

LES RÉACTIONS ÉLÉMENTAIRES DE L'OXYDATION DU GRAPHITE

Par M. Xavier DUVAL

RÉSUMÉ

Une étude critique des résultats expérimentaux obtenus par différents auteurs sur le mécanisme de l'oxydation du graphite révèle des divergences profondes. L'exposé et la discussion à la lumière de ces résultats des différentes théories proposées, montre que ces contradictions d'ordre expérimental empêchent de formuler un choix définitif. Par contre les résultats et les théories concordent beaucoup mieux en ce qui concerne les réactions du graphite avec le gaz carbonique et la vapeur d'eau.

L'étude de la combustion des nombreuses variétés naturelles du carbone représente un problème vaste et complexe, comme en témoigne la quantité de travaux qu'elle a suscités. Un ouvrage (¹) récemment paru en donne une bibliographie complète. Mais la combustion y est effectuée dans des conditions très différentes et mal définies, ce qui en rend l'analyse très difficile. En fait, la diversité des résultats expérimentaux empêche à l'heure actuelle d'établir une théorie complète et cohérente de la combustion du charbon.

Il est en effet évident que si l'on veut arriver à comprendre scientifiquement le problème, on devra auparavant connaître dans le détail le mécanisme de toutes les réactions élémentaires dont la somme constitue la réaction globale de combustion. Procédant ainsi, le phénomène primordial à étudier est l'action de l'oxygène sur le graphite, qui représente la forme stable et la mieux définie vers laquelle tendent à haute température toutes les variétés naturelles du carbone. On sait d'ailleurs que le carbone dit « amorphe » correspond à une structure graphitique perturbée.

Nous nous proposons de montrer où en est actuellement cette étude, dont nous verrons que les résultats sont loin d'être définitifs.

Recherches expérimentales. — Le problème essentiel à résoudre concerne la nature des produits primaires de la réaction de l'oxygène sur le graphite. Sont-ils constitués de gaz carbonique, d'oxyde de carbone, ou des deux simultanément ? C'est dans ce but que Langmuir (²) aborda le problème en utilisant la technique qui lui permit d'analyser le mécanisme de nombreuses réactions hétérogènes entre gaz et surfaces solides. Rappelons que sa méthode consiste à faire réagir le gaz avec un filament du métal étudié chauffé électriquement. La pression du gaz est très faible (de l'ordre de 10^{-3} mm Hg), de sorte que le libre parcours moyen des molécules est plus grand que les dimensions de l'ampoule à réaction. Dans ces conditions particulières, l'analyse des réactions élémentaires est facilitée pour les raisons suivantes : 1° les phénomènes de diffusion sont entièrement éliminés ; 2° la température du gaz qui réagit avec le filament est connue, car c'est la température de l'enceinte ; 3° les réactions secondaires en phase gazeuse sont éliminées, puisque les chocs en sont exclus ; 4° on peut éliminer les réactions secondaires des produits formés, s'ils sont condensables avec une pression de vapeur négligeable sur la paroi de l'ampoule à réaction, en refroidissant éventuellement cette dernière par l'air liquide.

Langmuir étudie les réactions d'un filament de carbone graphitisé (contenant 0,01 % de cendres) chauffé électriquement dans une ampoule remplie d'oxygène sous basse pression. Le CO^2 est éliminé au fur et à mesure de sa formation par condensation sur la paroi refroidie à l'air liquide. Malheureusement le CO n'est pas condensable dans ces conditions, et peut donner lieu à des réactions secondaires en phase gazeuse ou par retour sur le filament. On suit le cours de la réaction en mesurant les variations de pression avec une jauge de McLeod.

Langmuir observe d'abord que les résultats sont difficilement reproductibles, et dépendent à un haut degré de l'histoire antérieure du filament. A 1220°K, l'oxygène disparaît d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement, en formant du CO^2 pur, mais en quantité beaucoup moindre que l'équivalent d'oxygène disparu. La différence est lentement récupérable sous forme de CO à partir de 1700°K ; à 2200°K l'évaporation est d'une lenteur telle que le dégagement n'est pas encore terminé au bout d'une demi-heure.

Langmuir conclut que l'oxygène oxyde partiellement le carbone en CO^2, tandis que le reste forme sur la surface un composé d'adsorption décomposable à haute température en donnant du CO.

Les expériences ont été reprises avec de nombreuses variantes par Sihvonen ([3], [4]), mais le manque de renseignements sur plusieurs points importants concernant la technique et les résultats empêche de tirer des conclusions précises de ces travaux. Nous tiendrons compte surtout de l'interprétation qu'en a donné Eucken ([5]). Enfin Meyer ([6]), puis Martin et Meyer ([7]), ont fourni les résultats les plus complets et les plus précis que nous possédions actuellement.

Recherches de L. Meyer. — Meyer utilise des filaments de carbone pour lampes à incandescence recouverts par incandescence dans le méthane d'une couche très mince de graphite pur. Il a perfectionné la méthode de Langmuir en effectuant la combustion dans un courant très rapide d'oxygène sous basse pression, de sorte que le CO^2 et le CO sont éliminés immédiatement de l'ampoule à réaction au fur et à mesure de leur formation. Les résultats permettent de distinguer nettement deux types de réaction, le premier jusqu'à 1500°K, le second à partir de 1800°K.

Réaction I. — De 900 à 1500°K la réaction est du *premier ordre*, c'est-à-dire simplement proportionnelle à la pression d'oxygène (au-dessous de 900°K la réaction est beaucoup trop lente pour pouvoir être étudiée commodément dans ces conditions). Le coefficient thermique de l'équation d'Arrhénius est d'environ 25 Kcal (*). Le rapport CO/CO^2 est égal à 1, et indépendant de la pression et de la température.

Dans cette zone de température, Meyer déclare avoir observé une dissolution de l'oxygène dans le graphite proportionnellement à la pression. Il l'a confirmé plus tard ([8]) au moyen des diagrammes de diffraction des rayons électroniques, qui montrent que sous l'influence de l'oxygène, la distance entre les plans réticulaires de base des cristaux de graphite augmente. L'oxygène pénétrerait donc à l'intérieur du réseau cristallin.

Aux mêmes températures, Sihvonen avait trouvé une réaction de même ordre et même coefficient thermique, mais conduisant à un rapport CO/CO^2 égal à 2, indépendant de la pression et de la température.

(*) Il nous semble préférable de réserver le terme d' « énergie d'activation » pour les processus élémentaires simples. Ce n'est évidemment pas le cas ici, comme nous le verrons plus loin.

Réaction II. — A partir de 1500°K apparaît un phénomène remarquable, déjà observé par Eucken sur les résultats de Sihvonen, et nettement mis en évidence par Meyer ; la vitesse de réaction diminue brusquement quand la température s'élève. C'est ce que montre la courbe de la figure 1, tracée à partir des chiffres de Meyer, en portant le logarithme de la constante de vitesse en fonction de la température absolue T, sur une échelle proportionnelle à 1/T.

A 1600°K par exemple, le graphite brûle environ 25 fois moins vite qu'à 1400°K. Puis la vitesse augmente de nouveau avec la température et à partir de 1800°K suit la loi d'Arrhénius. A 2250°K la vitesse de combustion est la même qu'à 1400°K. La vitesse de cette deuxième réaction est indépendante

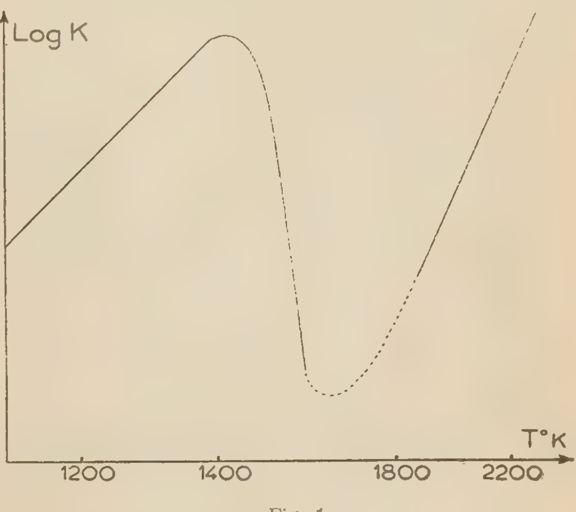


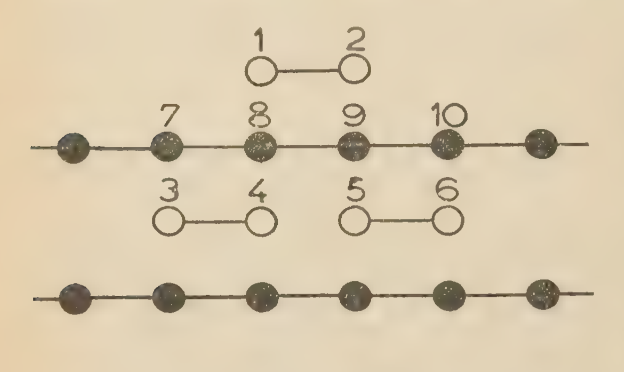
Fig. 1

de la pression d'oxygène, donc d'ordre zéro. Son coefficient thermique correspond à 70 Kcal environ. Le rapport CO/CO^2 est égal à 2 ; il est indépendant de la pression et de la température.

En fait, la succession de ces deux processus, à mesure qu'on augmente la température du filament, n'est pas aussi tranchée. Entre 1500 et 1800°K, les résultats expérimentaux sont très confus et Meyer attribue ceci à la participation, pour cette zone de température, des deux processus à la fois. Il est intéressant de signaler à ce sujet qu'Audubert et Racz dans un travail récent ([17]) ont développé des arguments qui les mènent à penser que le processus « de haute température » se manifeste déjà à des températures beaucoup plus basses que celles (1800°K) où Meyer l'a décelé par l'étude de la réaction globale. Pour des températures du filament comprises entre 1050 et 1250°C la méthode des photocompteurs em-

ployée par Audubert montre en effet que l'oxydation du carbone émet un rayonnement ultra-violet (spectre continu de 1900 à 2800 Å), d'ailleurs de très faible intensité. L'augmentation de cette intensité en fonction de la température obéit à une équation d'Arrhénius dont le coefficient thermique, très difficile à déterminer avec précision, correspond à 85 Kcal environ. Cette quantité étant de l'ordre de grandeur de l'énergie d'Arrhénius du processus $3C + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2CO$ de Meyer, Audubert et Racz admettent que c'est ce processus qui serait responsable de l'émission ultra-violette, et qu'il participerait donc dès 1000-1200°C, d'ailleurs dans une proportion infime, à la réaction globale.

Interprétation des résultats de L. Meyer. — Meyer déduit de la constance du rapport CO/CO_2 par rapport à la pression et à la température que ces deux corps doivent se former simultanément dans le même acte élémentaire. Il a imaginé le mécanisme suivant (fig. 2) : l'oxygène pénètre entre les plans réticulaires du graphite, en 3-4 et 5-6 ; il s'unit déjà partiellement au carbone et diminue ainsi la solidité du réseau. L'impact d'une molécule d'oxygène 1-2 de laphase gazeuse sur les atomes superficiels de carbone 7-8-9-10 déclenche la réaction. Les atomes 1-8-4 et 2-9-5



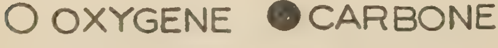


Fig. 2

donnent $2CO_2$, tandis que 7-3 et 10-6 forment 2CO. Ce schéma permet d'interpréter de deux manières l'ordre 1 de la réaction. Meyer pense que celui-ci est dû à la proportionnalité entre la pression d'oxygène et la quantité d'oxygène sorbé. On peut aussi supposer, comme il le fait remarquer, que la durée de vie du composé de surface est plus courte que le temps séparant deux impacts de molécules d'oxygène au même point de la surface du graphite.

Meyer confirme aussi sa théorie de l'attaque du graphite par les plans de base, par l'observation de figures de corrosion lors de la combustion à basse température. La surface du filament en effet se creuse alors de cratères qui correspondraient à la disparition de cristallites dont les plans de base sont parallèles à l'axe du filament, et s'offrent ainsi directement à l'attaque de l'oxygène. Ces figures de corrosion n'apparaissent pas lors de la combustion à haute température.

Dans le même domaine de température, nous avons

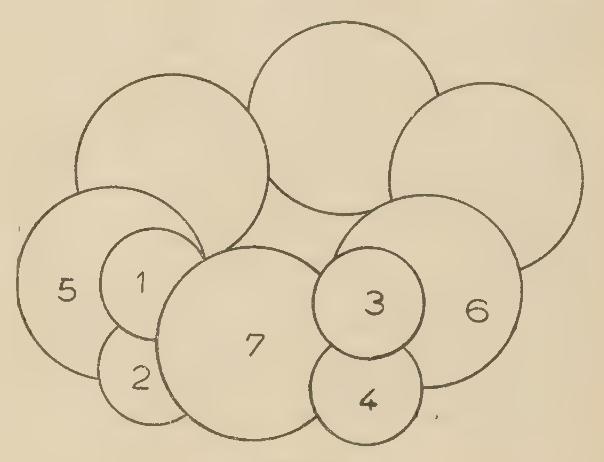


Fig. 3

vu que Sihvonen avait trouvé un rapport CO/CO_2 égal à 2. Eucken en a donné le schéma décrit cidessous. C'est en effet ce schéma que Meyer reprend pour des températures supérieures à 1800°K.

A partir de 1500°K, la vitesse décroît rapidement par suite de la diminution de la solubilité de l'oxygène dans le graphite. La réaction d'ordre zéro au-dessus de 1800°K se fait au dépens de l'oxygène adsorbé sur les atomes marginaux des plans de base des cristaux (fig. 3).

Deux molécules d'oxygène 1-2 et 3-4 s'adsorbent de chaque côté d'un atome marginal de carbone 7. Le groupement 2-7-3 représente une molécule de CO_2 préformée, car on sait que dans ce composé les trois atomes de la molécule sont en ligne droite. Sous l'influence de l'agitation thermique du réseau le système se démolit : les atomes 2-7-3 se vaporisent sous forme de CO_2, tandis que les atomes 1-5 et 4-6 donnent 2CO. Le schéma explique la valeur 2 et l'indépendance de la pression et de la température du rapport CO/CO_2. Il rend compte de l'ordre O si l'on admet que la durée de vie du composé d'adsorption est plus longue que le temps séparant l'impact de deux molécules au même point.

Discussion. — La dissolution de l'oxygène dans le graphite ne nous semble pas suffisamment prouvée pour les raisons suivantes, qui apparaissent immédiatement quand on considère les conditions des mesures. Après avoir dégazé entièrement l'appareil pendant 18 heures sous haut vide on introduit une petite quantité d'oxygène sous une pression donnée, de l'ordre de 10^{-3} mmHg, le filament étant à une température déterminée ; immédiatement après, et avant que le graphite ait eu le temps de brûler, on mesure l'abaissement de pression. MEYER considère l'oxygène ainsi disparu comme ayant été sorbé par le filament. Nous pensons que cette interprétation est illusoire. Remarquons d'abord que les quantités d'oxygène disparu sont extrêmement faibles (de l'ordre de 10^{16} à 10^{17} molécules), et à peine suffisantes pour former une couche monomoléculaire sur la paroi interne de l'appareil. Or c'est un fait d'expérience bien connu en technique du vide qu'une paroi de verre soumise à l'action d'un vide poussé adsorbera immédiatement les premières petites quantités de gaz qu'on introduira dans l'appareil. Il semble donc très probable que le gaz est adsorbé de préférence sur les parties de l'appareil moins chaudes que le filament, i. e. sur les parois de verre, et plus particulièrement sur les supports en graphite du filament : ceux-ci sont inévitablement poreux, et leur volume est sans doute bien supérieur à celui du filament. La diminution de solubilité avec la température reste explicable puisque leur température, quoique très inférieure à celle du filament, varie nécessairement dans le même sens que celle-ci.

Le second argument de MEYER est l'augmentation de résistance électrique des filaments en présence d'oxygène, phénomène déjà observé par d'autres auteurs. Mais on peut l'expliquer sans admettre que l'oxygène va s'insérer à l'intérieur du réseau. Les filaments sont en effet toujours plus ou moins poreux, et formés de nombreux cristallites accolés les uns aux autres. L'adsorption d'oxygène *à la surface* seulement des cristallites peut suffire à augmenter la résistance électrique. WRIGHT et MARSHALL (9) ont en effet montré que la résistance de contact entre deux filaments de carbone diminuait après élimination du film gazeux par chauffage sous vide.

L'apparition des figures de corrosion est peut-être explicable par l'intervention d'impuretés catalysant la combustion. Celle-ci y est extraordinairement sensible puisque MEYER a observé que les filaments se consumaient d'abord aux endroits où ils avaient été touchés par les doigts lors du montage. Les impuretés du filament migrent de l'intérieur, plus chaud, vers la surface, plus froide, où elles sont retenues par adsorption et se concentrent. A des températures plus élevées, ce dernier phénomène peut disparaître à cause de la vaporisation immédiate des impuretés au fur et à mesure de leur arrivée à la surface. Dans des conditions notablement différentes, en purifiant des baguettes de graphite par chauffage à haute température dans l'air, TROMBE et FOEX (18) ont de même observé des figures de corrosion, dans un domaine de température d'ailleurs différent (1500 à 2000°C). Mais il est remarquable qu'elles disparaissent brusquement précisément à la température à laquelle se vaporise la plus grande partie des impuretés du graphite.

En ce qui concerne les diagrammes de diffraction électroniques, on sait que l'interprétation en est souvent délicate. D'après U. HOFMANN (10), spécialiste de l'étude aux rayons X des composés interstitiels du graphite, les résultats ne sont pas assez précis pour prouver une telle dissolution de l'oxygène à l'intérieur du réseau cristallin. Elle a aussi été mise en doute par O. RUFF (11), ainsi que par LAMB et OHL (12), dont les expériences ont montré que même l'hydrogène, dont le diamètre atomique est beaucoup plus faible, ne pénétrait pas à l'intérieur du réseau. On est évidemment tenté de rapprocher l'hypothèse de MEYER des études aux rayons X des oxydes graphitiques, dans lesquelles on a montré que l'oxygène s'insère véritablement entre les feuillets cristallins. Mais RUFF objecte que les oxydes graphitiques s'obtiennent dans des conditions bien différentes, et se décomposent entièrement au-dessous de 500°C. Il est par contre vraisemblable que, même à haute température, la surface est recouverte d'une couche monoatomique d'oxygène, comme l'admet LANGMUIR, alors que MEYER admet explicitement que la surface du carbone est nue avant le choc des molécules d'oxygène qui détermine la réaction. Nous pensons plus volontiers, avec RUFF (11), que les atomes formant les plans de base du cristal constituent un système d'une solidité beaucoup trop grande pour que l'oxygène puisse les attaquer directement. La combustion se ferait au contraire au dépens des atomes de bordure qui sont pour la plupart attachés au réseau par deux valences seulement, les deux valences restantes pouvant fixer énergiquement l'oxygène. L'étude de l'adsorption sur le carbone éclaire cette hypothèse. L'oxygène retenu par le carbone à — 185°C avec un dégagement de chaleur d'environ 4 K cal/mole est, à la température ambiante, entièrement désorbable par simple pompage. Il en va tout autrement à de plus hautes températures auxquelles

prend place une adsorption activée. D'après KEYES et MARSHALL [13], la chaleur d'adsorption à la température ordinaire s'élève à 70 K cal/mole pour les premières quantités fixées, et s'abaisse progressivement à 4 K cal/mole pour de plus grandes quantités. Une grande partie de l'oxygène fixé n'est alors plus récupérable que par chauffage, et sous forme de CO et de CO_2. Il est intéressant de rapprocher ces résultats des expériences de JUZA et LANGHEIM [14], qui ont mesuré le paramagnétisme de l'oxygène adsorbé sur le charbon. L'oxygène moléculaire est paramagnétique mais il perd cette propriété quand il est combiné chimiquement. Les premières quantités adsorbées à la température ambiante perdent tout paramagnétisme ; celui-ci réapparaît si la quantité fixée augmente. Une interprétation satisfaisante de ces phénomènes est la suivante : à basse température, l'oxygène est adsorbé moléculairement d'une façon réversible ; seules les valences que RUFF appelle « valences primaires » entrent alors en jeu. Ce n'est qu'à la température ordinaire que l'oxygène se combine irréversiblement au carbone, avec dégagement de 70 K cal/mole (du moins pour les premières fractions adsorbées). Ceci correspond à la saturation des valences des atomes de bordure. Il en résulte des composés d'adsorption, que nous appellerons les oxydes de surface, dans lesquels le CO et le CO_2 sont préformés, mais où le carbone fait encore partie du réseau cristallin du graphite. RUFF suppose que dans la combustion, l'oxygène est d'abord adsorbé sur les plans de base, puis migre à la surface vers les régions réactives de bordure où il forme des oxydes de surface qui se décomposent immédiatement. Le processus le plus lent serait l'adsorption de l'oxygène ; la quantité adsorbée étant proportionnelle à la pression, il en résulte l'ordre 1. On peut admettre plus simplement qu'en moyenne la durée de vie de l'oxyde de surface est plus courte que le temps qui sépare l'incidence de deux molécules d'oxygène au même point de la zone réagissante, c'est-à-dire formée d'atomes marginaux. Dans ce cas, le rendement des chocs, c'est-à-dire le rapport du nombre de molécules réagissantes (mesuré) au nombre de molécules frappant la surface totale (calculé par la formule de HERTZ-KNUDSEN) peut être identifié à la fraction de la surface recouverte d'atomes marginaux susceptibles de réagir directement.

MEYER, dans l'établissement de ses schémas, était visiblement guidé par le souci de rendre compte de la constance des rapports CO/CO_2 par rapport à la pression et la température. Aussi a-t-il cru nécessaire d'admettre que CO et CO_2 prenaient naissance simultanément et dans le même acte élémentaire. Il est au contraire possible qu'ils se forment dans des processus successifs, mais qui alternent obligatoirement, l'un conditionnant l'autre. On rapprochera cette manière de voir des considérations de HERZBERG, HERZFELD et TELLER [19] sur le mécanisme de la vaporisation du graphite. Considérons en effet une rangée d'atomes de bordure d'un cristal de graphite et supposons que ceux-ci s'en détachent successivement (par évaporation ou par combustion) dans le sens de la flèche et en commençant par l'atome A (fig. 4). L'enlèvement de celui-ci nécessite la rupture de deux liaisons, mais ensuite B peut être détaché par rupture d'une seule liaison, et ainsi de suite, il faudra alternativement rompre deux liaisons pour détacher C, une liaison pour D, deux liaisons pour E, etc... Les deux processus ont donc des coefficients thermiques différents, mais comme ils alternent obligatoirement,

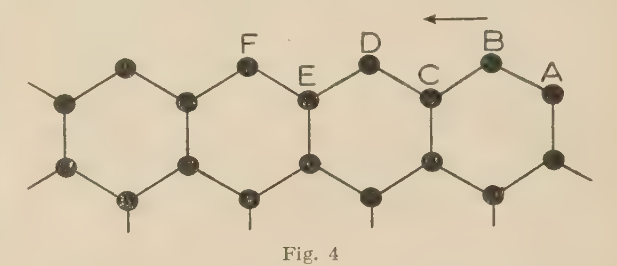


Fig. 4

c'est le processus le plus lent qui impose sa vitesse à la réaction globale mesurée.

RUFF, après EUCKEN et MEYER, a envisagé les divers modes de fixation de l'oxygène sur le graphite. Ils sont malheureusement trop nombreux, car la seule condition que les auteurs s'imposent est qu'ils fournissent lors de la décomposition un rapport CO/CO_2 expérimentalement vérifié. Il est en effet difficile d'introduire des calculs impliquant le coefficient thermique, dont la signification est obscure dans un système aussi complexe.

Aussi ne conviendra-t-il pas d'attacher une trop grande importance à ces schémas cinétiques, tant que l'on ne connaîtra pas de façon sûre toutes les données expérimentales de la réaction. Cette question n'est pas encore résolue, puisque récemment STRICKLAND-CONSTABLE [15] a trouvé des résultats différents de ceux de MEYER, d'après lesquels CO serait le seul produit primaire et la réaction serait d'ordre 1 à toute température. Son travail prête toutefois à quelques critiques, en particulier parce que la combustion y est effectuée dans une atmosphère stationnaire. Il a cependant attiré l'attention sur un phénomène à éviter qui peut fausser les expériences, à savoir

l'activation de l'oxygène par les électrons émis par le filament. D'ailleurs DALTON ([16]), mesurant les potentiels critiques de l'oxygène, a observé que pour deux potentiels situés vers 10 et 15 volts, il attaque directement le carbone (noir de fumée) à froid. Mais ses expériences ne permettent pas d'affirmer avec certitude la nature des produits formés.

Réactions du graphite avec le gaz carbonique ou la vapeur d'eau. — Si les réactions du graphite avec l'oxygène sont mal connues, celles avec le gaz carbonique et la vapeur d'eau le sont beaucoup mieux. La première avait été étudiée sommairement par LANGMUIR ([2]), et l'hypothèse qu'il avait avancée a été confirmée par MARTIN et MEYER ([7]). Ces derniers ont en outre étudié la réaction avec l'eau.

Les deux réactions offrent des analogies très étroites. Elles sont d'ordre 0, et leur coefficient thermique d'environ 90 K cal. De plus leur vitesse absolue est sensiblement la même. Il semble donc légitime d'étendre aux deux réactions le mécanisme proposé par LANGMUIR pour la réaction de CO_2, qui est le suivant : lors de l'impact sur le graphite des premières molécules de CO_2 ou de H_2O, celles-ci perdent un atome d'oxygène qui se fixe au carbone, tandis que CO ou H_2 s'échappent immédiatement en phase gazeuse. La surface réagissante se recouvre d'un oxyde de surface qui se vaporisera sous forme de CO. Cette étape initiale ne demande qu'un temps très court et échappe aux mesures. La réaction est donc rapidement retardée par un empoisonnement de la surface. Elle est finalement réglée par la vitesse d'évaporation du CO, dont le départ permet à de nouvelles molécules de CO_2 ou de H_2O d'entrer en contact avec les atomes de carbone. Il est très probable que, comme dans les réactions avec l'oxygène et pour les mêmes raisons, ce sont les atomes de bordure des plans de base qui entrent en jeu.

Cette dernière question, comme dans le cas de la combustion, ne sera résolue que par de nouvelles expériences mettant en œuvre des méthodes de plus en plus raffinées.

RÉFÉRENCES

(1) GUÉRIN (H.). — *Le problème de la réactivité des combustibles solides*, Paris, Dunod, éd. (1945).
(2) LANGMUIR (I.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1154 (1915).
(3) SIHVONEN (V.). — *Z. Elektrochem.*, 806 (1930).
(4) SIHVONEN (V.). — *Z. Elektrochem.*, 456 (1934).
(5) EUCKEN (A.). — *Z. Angew. Chem.*, **43**, 986 (1930).
(6) MEYER (L.). — *Z. phys. Chem.*, B, **17**, 385 (1932).
(7) MARTIN (H.) et MEYER (L.). — *Z. Elektrochem.*, 136 (1935).
(8) BOERSCH (H.) et MEYER (L.). — *Z. Phys. Chem.*, B, **29**, 59 (1935).
(9) WRIGHT (R. H.) et MARSHALL (M. J.). — *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 149 (1928).
(10) HOFMANN (U.). — et WILM (D.) *Z. Elektrochem.*, 504 (1936).
(11) RUFF (O.). — *Z. Elektrochem.*, 333 (1938).
(12) LAMB (A. B.) et OHL (E. N.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 1287 (1938).
(13) KEYES et MARSHALL. — *J. Am. Chem. Soc.*, 156 (1927).
(14) JUZA (R.) et LANGHEIM (R.). — *Z. Elektrochem.*, 689 (1939).
(15) STRICKLAND-CONSTABLE (R. F.). — *Trans. Far. Soc.*, **40**, 333 (1944).
(16) DALTON (R. H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 2366 (1929).
(17) AUDUBERT (R.) et RACZ (C.). — *Bull. Soc. Chim.*, 318 (1945).
(18) TROMBE (F.) et FOEX (M.). — *Bull. Soc. Chim.*, 211 (1946).
(19) HERZBERG, HERZFELD et TELLER. — *J. Phys. Chem.*, 325 (1937).

Université de Nancy, Faculté des Sciences.
Laboratoire de Chimie minérale.

SOLUBILITÉ DES PRINCIPAUX ACIDES FIXES DES MINERAIS D'URANIUM DANS L'ÉTHER ÉTHYLIQUE ET COEFFICIENT DE PARTAGE ENTRE L'EAU ET L'ÉTHER ÉTHYLIQUE

Par M. BACHELET, E. CHEYLAN et J. LE BRIS

RÉSUMÉ

Nous avons mesuré la solubilité dans l'éther éthylique des principaux acides fixes susceptibles d'être rencontrés dans les minerais d'urane et le coefficient de partage entre l'eau et l'éther éthylique. Ces essais ont pour but d'apprécier dans quelle mesure est efficace la purification classique du nitrate d'uranyle par l'éther.

Sur les neuf acides essayés seul l'acide borique a manifesté une faible solubilité et l'acide phosphorique une solubilité notable dans l'éther seul mais le coefficient de partage $\frac{\text{éther}}{\text{eau}}$ étant très faible la purification est cependant efficace car l'acide dissous repasse d'une façon pratiquement intégrale dans l'eau.

Introduction. — Cette étude a porté sur les acides borique (*), phosphorique, silicique, titanique, vanadique, niobique, molybdique, tantalique et tungstique ; elle a été faite pour rechercher les impuretés qui peuvent passer dans l'éther au cours de la purification du nitrate d'uranyle dans ce dissolvant.

Le nitrate d'uranyle cristallise généralement avec 6 molécules d'eau. Aussi l'éther se sature d'eau quand il le dissout. Il en est de même si l'on traite par l'éther des solutions aqueuses de nitrate d'uranyle, c'est pourquoi nous avons déterminé la solubilité (*s*) dans l'éther saturé d'eau et pour certains cas dans l'éther anhydre et dans l'éther contenant du nitrate d'uranyle.

Dans le cas d'acide soluble dans l'éther nous en avons mesuré le coefficient de partage entre l'eau et l'éther (*c. p.*) : quotient des concentrations (en poids) de l'acide dans les deux solvants.

Préparation des acides. — Pour nous rapprocher de l'état dans lequel les acides seront traités par l'éther nous les avons préparés par voie aqueuse en partant d'un de leurs sels ; nous les avons ainsi obtenus sous forme de précipité très divisé, ce qui en favorisera éventuellement la dissolution. Toutefois pour les acides borique, phosphorique et chromique qui sont solubles dans l'eau nous avons employé les produits commerciaux.

(*) L'acide borique sans être lié à l'urane accompagne quelquefois ses minerais sous forme par exemple de borosilicates.

Mode opératoire. — a) *Solubilité.* — Quelques grammes d'acide sont agités mécaniquement pendant trois heures avec 100 cc. d'éther Une portion de l'acide doit rester présente après l'opération. Après un repos prolongé qui amène une parfaite décantation on prélève de 25 à 50 cm³ de la solution éthérée ; on évapore au bain-marie dans un creuset et le résidu est calciné et pesé.

b) *Coefficients de partage.* — On agite mécaniquement pendant trois heures 100 cc d'éther avec 10 cc d'eau en présence de l'acide à étudier. Nous avons vérifié que l'on trouvait approximativement le même coefficient lorsque la même quantité d'acide avait été dissoute préalablement dans l'eau ou dans l'éther. Après un repos prolongé qui amène une parfaite séparation des deux phases liquides, on prélève 50 cc de la couche éthérée et 5 cc de la couche aqueuse. Chacun des prélèvements est évaporé et le résidu calciné.

Des essais nous ont montré qu'une longue agitation était nécessaire pour arriver à la saturation pour les mesures de solubilité et à la répartition d'équilibre pour les mesures du coefficient de partage. Toutefois nous avons vérifié qu'avec 3 heures d'agitation cette condition était pratiquement satisfaite.

Dans le cas d'acides volatils nous avons supprimé la calcination du résidu et quelquefois l'évaporation du solvant. Nous indiquerons alors le mode de dosage utilisé.

Acide borique. — L'acide borique est entraînable par les vapeurs et facilement volatil. Ainsi le dosage par évaporation et calcination n'est pas possible. Le prélèvement d'éther contenant de l'acide borique est alcalinisé par quelques cm³ de soude normale et l'éther est chassé au bain-marie. On évite ainsi l'entraînement de l'acide borique par l'éther. La solubilité étant faible nous avons employé une méthode colorimétrique de dosage extrêmement sensible [1].

L'acide borique donne une coloration bleue avec une solution de quinalizarine fortement sulfurique (neuf volumes de SO_4H_2 pour un volume de H_2O). En l'absence d'acide borique la coloration est mauve.

La teinte bleue n'est pas fixe, elle augmente avec le temps ; il est nécessaire de faire l'essai témoin en même temps que l'essai pour dosage. La coloration bleue correspond à une quantité minimum de 0,4 mg. d'acide borique dans 1 cm³ d'eau, ajouté à 9 cm³ de solution sulfurique à 90 %.

Pour faire le dosage, on dilue la solution d'acide borique pour obtenir une teneur inférieure à 0,4 mg. par cm³ et l'on obtient alors une teinte violette dont l'intensité varie avec la concentration. Nous avons pu ainsi déceler 0,0004 mgr. d'acide borique par cm³, ce qui est mille fois plus faible que la teneur qui donne la coloration bleue.

Dans le cas du dosage d'acide borique dans l'éther contenant du nitrate d'uranyle, après reprise par l'eau, on alcalinise par un excès de soude qui transforme l'acide borique en borate de soude et le nitrate d'uranyle en uranate de soude. On évapore l'éther, on ajoute de l'alcool méthylique et un excès de SO_4H_2, on distille le borate de méthyle ainsi que l'excès d'alcool méthylique ; on chauffe finalement jusqu'à apparition de vapeurs blanches sulfuriques.

Le distillat a été recueilli sur une solution de soude. Avant de titrer par colorimétrie on chasse l'alcool méthylique.

Solubilité (*s*) en gramme de BO_3H_3 dans 100 gr. d'éther.

a) Dans l'éther anhydre, $t = 12°$.

Essai 1 $s = 0{,}072$
« 2 $s = 0{,}074$
« 3 $s = 0{,}074$

b) Dans l'éther saturé d'eau, $t = 14°$.

Essai 4 $s = 0{,}1$
« 5 $s = 0{,}1$

c) Dans l'éther contenant du nitrate d'uranyle hexahydraté 7,2 gr. dans l'essai 6 à $t = 16°$ et 6,6 gr. dans l'essai 7 à $t = 18°$.

Essai 6 $s = 0{,}16$
« 7 $s = 0{,}14$

Coefficient de partage (*c. p.*).

Essai 8 : par agitation de 10 cm_3 d'eau contenant 0,34 gr. de BO_3H_3 et 100 cm_3 d'éther saturé d'eau.

$t = 15°$ $c.p. = 0{,}038$

Essai 9 : par agitation de 10 cm_3 d'eau contenant 0,36 gr. de BO_3H_3 et 100 cm_3 d'éther saturé d'eau.

$t = 12°$ $c.p. = 0{,}035$

Essai 10 : par agitation de 10 cm_3 d'eau contenant 0,2 gr. de BO_3H_3 et 100 cm_3 d'éther saturé d'eau.

$t = 14°$ $c.p. = 0{,}024$

Essai 11 : par agitation de 10 cm_3 d'eau contenant 0,072 de BO_3H_3 et 100 cm_3 d'éther saturé d'eau.

$t = 14°$ $c.p. = 0{,}025$

Essai 12 : par agitation de 100 cc d'éther saturé d'eau et contenant 0,072 de BO_3H_3 et 10 cm³ d'eau.

$t = 14°$ $c.p. = 0{,}028$

La présence d'eau dans l'éther augmente la solubilité ce qui permet de penser qu'il ne se produit pas d'éther sels boriques car ces produits se dissociant par action de l'eau l'effet devrait être inverse.

Le phénomène de dissolution doit être seulement physique et l'augmentation de solubilité correspond approximativement à l'acide borique qui peut se dissoudre dans l'eau contenue dans l'éther saturé d'eau.

Cet effet est encore accru avec les solutions éthérées de nitrate d'uranyle qui contiennent plus d'eau que l'éther saturé d'eau et ainsi on peut expliquer les résultats de nos essais de solubilité.

Dans l'essai 11 l'acide borique avait été dissous préalablement dans l'eau et devait passer partiellement dans l'éther. Au contraire dans l'essai 12 l'acide borique devait passer de l'éther dans l'eau.

Le fait que les coefficients de partage sont assez voisins montre que l'équilibre de répartition a été atteint et qu'il ne se produit pas entre l'acide borique, l'eau et l'éther de phénomènes irréversibles.

On peut remarquer que le coefficient de partage est plus fort dans les essais 8 et 9 que dans les autres. Ceci peut être expliqué car la solution aqueuse est alors saturée en acide borique qui est alors moins liée à l'eau qu'en solution diluée et de ce fait passe plus facilement dans l'éther.

Acide phosphorique. — L'acide phosphorique a une température de fusion peu élevée ($f = 40°{,}3$) et ce fait permet de présumer qu'il sera plus facilement soluble dans l'éther que l'acide borique. En effet l'acide phosphorique à 100 % est miscible en toutes proportions à l'éther. M. Rabinovitch et S. Jakubsohn [2] en étudiant la variation de la température de fusion du mélange acide phosphorique et éther ont signalé l'existence de deux composés d'addition : $6PO_4H_3(C_2H_5)_2O$ et $4PO_4H_3(C_2H_5)_2O$.

Nous avons observé qu'à la température de 20° l'acide phosphorique à 85 % est aussi miscible en toutes proportions à l'éther et l'on prépare ainsi des mélanges dont la teneur en eau dépasse la solubilité de l'eau dans l'éther (1 %). On peut expliquer ceci en supposant que l'acide phosphorique hydraté : PO_4H_3, H_2O est soluble dans l'éther.

Lorsqu'on ajoute de l'eau à ces mélanges il se forme

peu à peu une couche aqueuse de volume plus grand que le volume d'eau ajouté, du fait des quantités importantes d'acide phosphorique qui s'y dissolvent.

Afin de pouvoir préciser les possibilités d'existence, en phase homogène des différents mélanges eau, acide phosphorique et éther nous avons tracé, en diagramme triangulaire la courbe qui donne la composition limite des mélanges homogènes. La détermination expérimentale de ces compositions a été faite de A à B

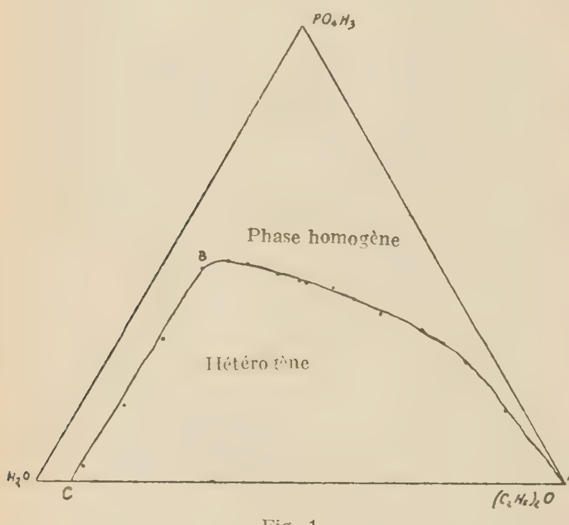


Fig. 1.

en mesurant la quantité maximum d'eau que l'on peut ajouter sans séparation de phase à des mélanges éther et acide phosphoriques en proportions diverses. Lorsqu'il y a eu séparation en deux phases on ajoute la quantité minimum d'eau pour obtenir à nouveau une seule phase. Nous avons pu ainsi construire la courbe de B en C.

Les points C et A correspondent aux solubilités de l'éther dans l'eau et de l'eau dans l'éther.

De C à B la quantité d'éther ne varie pas quelque soit la richesse en acide phosphorique jusqu'à une proportion de 48 % soit une molécule de PO_4H_3 pour 5 molécules d'eau. A partir de B la quantité d'éther augmente alors que le rapport moléculaire H_2O à PO_4H_3 décroît de 5 à 1.

M. Berthelot et G. André (3) ont étudié l'action de l'eau en déterminant la quantité d'acide phosphorique qui se dissout lorsqu'on ajoute successivement de petites portions d'eau à un mélange homogène acide phosphorique et éther.

Nous avons repris ce travail car les résultats de nos premiers essais faits suivant une technique différente ne concordaient pas avec ceux de ces auteurs.

Tableau I

Concentration en % (en poids) des points figuratifs de la courbe de démixtion du système PO_4H_3-H_2O-$(C_2H_5)_2O$ à 23°.

PO_4H_3	H_2O	$(C_2H_5)_2O$	PO_4H_3	H_2O	$(C_2H_5)_2O$
0	1,24	98,76	44	28,50	27,50
16,14	3,14	80,72	45,60	31,60	22,80
26,98	5,62	67,40	47,70	36,40	15,90
30,70	7,90	61,40	48,30	39,60	12,10
33,68	10,32	56	46,75	45,37	7,88
37,10	16,60	46,30	31,30	60,90	7,80
40,10	19,90	40	15,85	76,45	7,70
42,70	23,60	34,70	3,04	89,46	7,50
43,80	27,10	29,10	0	93,47	6,53

Nous avons généralement opéré en agitant pendant 3 heures de l'acide phosphorique de concentration variée avec 10 fois son volume d'éther.

Toutefois, en opérant de la façon inverse c'est-à-dire en agitant une solution éthérée d'acide phosphorique avec une petite quantité d'eau nous avons obtenu sensiblement le même *c. p.* que dans la première méthode pour la même concentration finale (voir essai 8).

Ainsi le phénomène de dissolution de l'éther dans l'acide phosphorique est reversible ce qui écarte l'hypothèse de la formation d'un composé stable entre l'acide phosphorique et l'éther.

Tableau II

Coefficient de partage de PO_4H_3 *entre* H_2O *et* $(C_2H_5)_2O$

N° des essais	PO_4H_3 en grammes dans : 100 gr. d'H_2O	100 gr. de $(C_2H_5)_2O$	Coefficient de partage
1	34,8	0,01	0,00064
2	55,5	0,076	0,00145
3	82	0,26	0,0032
4	88,3	0,50	0,0057
5	105	0,95	0,009
6	116	1,17	0,0101
7	136,5	1,78	0,0136
8	130,8	1,41	0,0108

Nous avons remarqué que la présence d'acide phosphorique dans l'éther y diminue la solubilité de l'eau qui n'est plus que de 0,3 gr. pour 100 cc d'éther.

L'acide phosphorique a été dosé en phosphomolybdate d'ammonium ou en pyrophosphate de magnésium.

La courbe du coefficient de partage (*c. p.*) en fonction de la concentration de la phase aqueuse montre que le *c. p.* diminue considérablement pour les fortes

dilutions. Même pour une concentration élevée, par que le *c. p.* diminue considérablement pour les fortes exemple 500 gr. de PO_4H_3 au litre le *c. p.* ne sera que de 0,001. Ainsi du fait de la très grande affinité de l'acide phosphorique pour l'eau il sera toujours très facile de séparer l'acide phosphorique de l'éther.

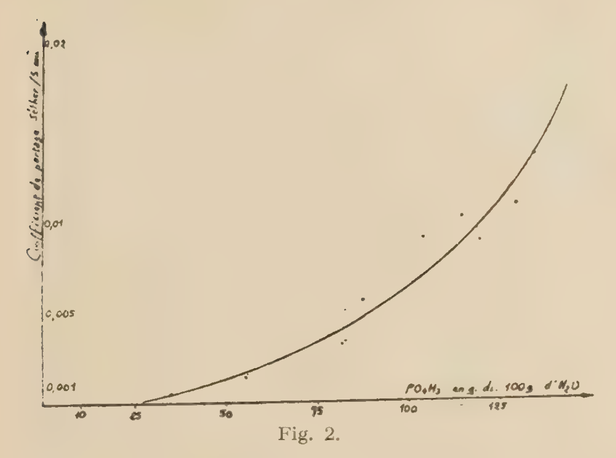


Fig. 2.

Lorsque l'éther contient de l'acide nitrique et de l'eau, l'addition d'acide phosphorique concentré réalise la déshydration du mélange acide nitrique et éther. Il y a alors réaction entre ces deux composés et formation de vapeurs nitreuses.

Lorsque l'éther contient du nitrate d'uranyle l'addition d'acide phosphorique amène la précipitation de phosphate d'uranyle. Par agitation avec un peu d'acide nitrique concentré on peut redissoudre le précipité qui s'est formé.

Acide silicique. — Cet acide a été préparé en précipitant à froid une solution de silicate de soude par l'acide chlorhydrique. Le précipité essoré n'est pas soluble dans l'éther saturé d'eau.

Acide titanique. — Cet acide a été obtenu en hydrolysant du tétrachlorure de titane par de l'eau. Le précipité essoré n'est pas soluble dans l'éther saturé d'eau.

Acide vanadique. — Cet acide a été préparé en traitant une solution aqueuse de vanadate d'ammonium par SO_4H_2. Le précipité rouge orange essoré n'est pas soluble dans l'éther saturé d'eau.

Acides niobique et tantalique. — Un mélange de ces acides a été préparé en décomposant par l'acide chlorhydrique une solution de niobate et de tantalate de soude provenant d'une fusion sodique de bétafite.

Le précipité essoré est insoluble dans l'éther saturé d'eau.

Acide molybdique. — La préparation de cet acide est délicate ; nous l'avons obtenu en traitant du molybdate de baryum fraîchement précipité par une quantité calculée de SO_4H_2. Il y a décantation dn sulfate de baryum et la solution surnagoante qui a été séparée précipite lentement à froid et plus rapidement à chaud en donnant de l'acide molybdique. Le précipité ainsi obtenu n'est pas soluble dans l'éther saturé d'eau.

Acide tungstique. — Cet acide a été obtenu en précipitant à froid par HCl une solution de tungstate d'ammonium ; le précipité essoré n'est pas soluble dans l'éther saturé d'eau.

Conclusions. — L'examen des résultats que nous avons obtenus pour les acides borique, phosphorique, silicique, vanadique, niobique, tantalique et tungstique permet de conclure que seuls l'acide borique et l'acide phosphorique peuvent passer partiellement avec le nitrate d'uranyle dans la solution éthérée.

Toutefois, en solution concentrée le coefficient de partage de ce sel est beaucoup plus élevé que celui des deux acides ; ainsi par agitation de la solution éthérée de nitrate d'uranyle avec une petite quantité d'eau on pourra séparer ces deux acides sans que la solution éthérée perde beaucoup de sa concentration en sel.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de l'Annexe d'Arcueil de l'Institut du Radium. Nous remercions vivement Mme Joliot-Curie de l'intérêt qu'elle a porté à ces recherches et M. l'Ingénieur en Chef militaire Fleury, Directeur du Laboratoire Central des Poudres de nous avoir permis de les mener à bien.

Paris, le 18 juillet 1947.

—

BIBLIOGRAPHIE

(1) N5 Poluektov. — *Mikrochem.*, **18**, 48, 1945. Cette méthode est aussi indiquée dans le livre Réactifs Organiques en Analyse Minérale de Hopkin et Williams. Éditeur Dunod.

(2) M. Rabinovitch et S. Jakubsohn. — *Z. anorg allgem. Chem.*, **129**, 55, 9, 1923.

(3) M. Berthelot et G. André. — *C. R.*, **123**, 344, 1896.

STRUCTURE SUPERFICIELLE DE L'EAU ET PHÉNOMÈNES DE SURFACE

par Jean GUASTALLA

Le problème de la structure de la surface libre de l'eau présente, en plus de son intérêt propre, celui de conduire au problème de la structure de l'eau à sa surface de séparation avec un solide ou avec un liquide qui ne lui est pas miscible. Il est inutile d'insister sur l'importance de ce dernier problème en physique colloïdale et en biologie.

L'étude des propriétés des couches monomoléculaires ou *monostrates* de corps gras très simples m'a amené à formuler certaines hypothèses de travail relatives à la structure et aux mécanismes superficiels de l'eau. Je voudrais ici résumer ces conceptions peut-être un peu simplistes, et montrer les applications que l'on peut essayer d'en tirer.

I) État de la surface de l'eau

Par analogie avec la structure superficielle d'autres liquides, on partira de l'idée que les molécules superficielles de l'eau ont une orientation dipolaire moyenne non nulle par rapport au plan de la surface. Si les dipôles superficiels sont orientés, chacun d'eux se trouve baigné, du fait de tous les autres dipôles de la même nappe horizontale, dans un champ électrique *désorientant* qui tendrait à le faire basculer ; l'orientation ne peut subsister que grâce à l'existence d'un *champ orientant* provenant de molécules plus profondes.

Modèle de structure superficielle de l'eau. — Dans la structure de l'eau proposée par Bernal et Fowler (*), une molécule d'eau (prise comme molécule de référence) est entourée de 4 molécules qui occupent les sommets d'un tétraèdre dont la molécule de référence occupe le centre. Faisons une section dans cette structure, de façon à amener autant de bases de tétraèdres que l'on pourra dans le plan de la surface (fig. 1 et 2).

Dans ces conditions, les molécules des bases de tétraèdres de la surface et les molécules qui occupent les centres des tétraèdres correspondants se rangent respectivement en deux réseaux hexagonaux identiques, situés dans deux plans différents. Le réseau

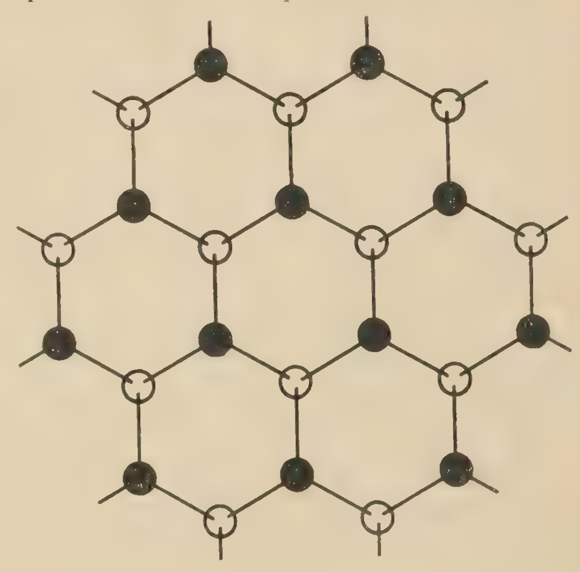


Fig. 1.

inférieur est décalé par rapport au réseau supérieur de telle façon qu'en projection horizontale une molé-

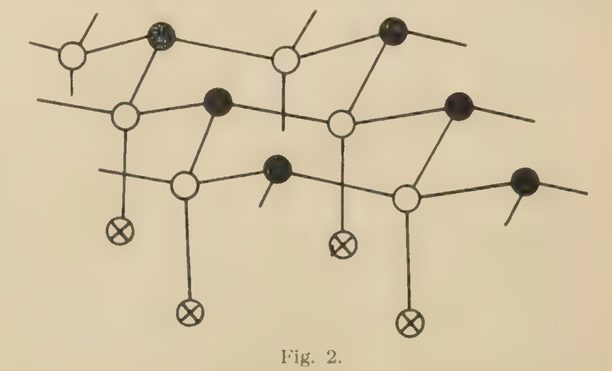


Fig. 2.

cule de l'un des réseaux apparaisse au centre d'un triangle équilatéral formé par 3 molécules voisines de l'autre réseau.

(*) Bernal et Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 515.

On attribuera aux molécules des deux assises un sens moyen d'orientation différent.

On peut envisager que la régularité du système semi-cristallin soit une régularité à courte portée en projection horizontale, mais que les conditions de surface imposent aux molécules superficielles un alignement horizontal.

Appelons λ^2 l'aire moyenne dont dispose en projection horizontale une molécule du réseau *supérieur* par exemple (l'aire moléculaire du second réseau ayant la même valeur). Cette aire λ^2 sera supposée constante.

Admettons que les molécules de l'assise supérieure soient *plus mobiles*, en ce qui concerne leur orientation, que celles de l'assise inférieure : on supposera *en première approximation*, dans ce qui va suivre, que ces dernières sont *bloquées* du fait du voisinage immédiat des molécules de la 3e assise.

Énergies potentielles et moments d'équilibre. — On admettra dans ce qui va suivre que les interactions moléculaires peuvent être ramenées à des interactions de dipôles.

Les molécules de l'assise supérieure vont être soumises :

1° à un champ vertical *orientant* provenant principalement des molécules de la deuxième assise (*champ profond* H_p) ;

2° à un champ vertical *désorientant* provenant des molécules de leur propre assise (*champ superficiel* H_s).

Soit μ_s la composante verticale moyenne du moment électrique des molécules de l'assise supérieure. Le champ superficiel désorientant qui baigne chacune d'elles, proportionnel à μ_s, s'écrira :

$$H_s = -k\mu_s.$$

(k étant un coefficient positif supposé calculable).

L'énergie potentielle à attribuer à *une* molécule de l'assise supérieure sera :

$$W_e = +\frac{k}{2}\mu_s^2 - H_p\mu_s.$$

Cette énergie passera par un minimum pour :

$$\frac{dW_e}{d\mu_s} = k\mu_s - H_p = 0.$$

D'où la valeur de μ_s correspondant à la *position moyenne d'équilibre* (oblique) du dipôle superficiel :

$$\text{(I)} \qquad \mu_{s\,eq} = \frac{H_p}{k}.$$

Si un *champ extérieur* H_f vient s'ajouter à H_p, le nouveau moment d'équilibre sera :

$$\text{(I')} \qquad \mu'_{s\,eq} = \frac{H_p + H_f}{k}.$$

Ainsi la variation du moment d'équilibre sous l'action du champ H_f sera proportionnelle à H_f :

$$\Delta\mu_{s\,eq} = \mu'_{s\,eq} - \mu_{s\,eq} = \frac{H_f}{k}.$$

L'*énergie minimum* W_{eq} attribuée à une molécule se calcule en remplaçant μ_s par $\mu_{s\,eq}$ dans l'expression de l'énergie.

En l'absence d'un champ extérieur :

$$\text{(II)} \qquad W_{eq} = -\frac{H_p^2}{2k}.$$

En présence d'un champ extérieur H_f :

$$\text{(II')} \qquad W'_{eq} = -\frac{(H_p + H_f)^2}{2k}.$$

La variation d'énergie sous l'action du champ extérieur sera :

$$W'_{eq} - W_{eq} = -\frac{H_f^2 + 2H_pH_f}{2k}.$$

Calcul du coefficient k. — Le champ vertical H_s auquel une molécule de l'assise supérieure est soumise du fait des autres molécules de la même assise se calcule aisément dans l'hypothèse d'un réseau hexagonal régulier : ce champ est voisin de :

$$H_s = -k\mu_s = -\frac{9\mu_s}{\lambda^3},$$

où :

$$k = \frac{9}{\lambda^3}.$$

Aire moléculaire λ^2. — Discontinuités de seconde espèce dans la compression des monostrates. — Dervichian et Joly ont signalé (*) des discontinuités de seconde espèce dans les courbes de compression d'un certain nombre de monostrates, pour des aires moléculaires qui paraissent indépendantes de la nature du corps étalé.

On peut essayer d'expliquer au moins un certain nombre de ces discontinuités de seconde espèce de la façon suivante. La surface de l'eau n'est pas un support homogène pour la molécule du film ; celle-ci, tenue de se fixer à une molécule superficielle de l'eau, ne dispose à un moment donné que d'un nombre limité d'emplacements *stables* possibles. On conçoit

(*) Dervichian et Joly, *J. de Phys.*, X, 1939, p. 375.

qu'au cours d'une détente ou d'une compression le film tende à « s'attarder » aux aires particulières où la structure imposée par le canevas de l'eau sous-jacente est compatible avec une disposition du film géométriquement régulière.

Or, en effet, la plupart des aires indiquées par DERVICHIAN et JOLY comme correspondant à des discontinuités de seconde espèce sont, exactement ou presque exactement, des multiples entiers de l'aire 19,5 A² (*). La figure 3 rend compte de ces correspondances.

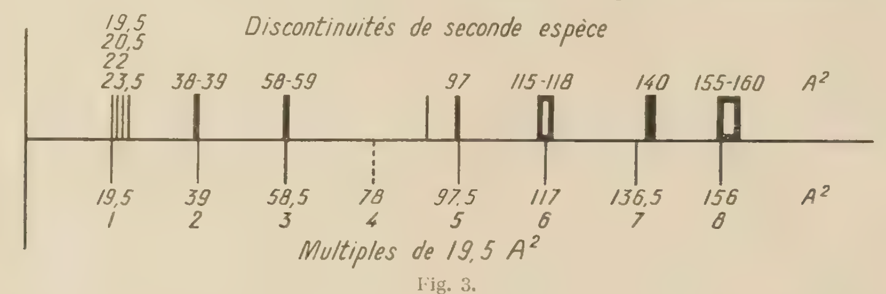


Fig. 3.

Bien que DERVICHIAN et JOLY interprètent les discontinuités qu'ils ont observées d'une façon tout à fait différente, j'admets difficilement que cette série de coïncidences soit fortuite : c'est pourquoi je crois pouvoir adopter l'aire 19,5 A² comme aire superficielle moyenne des molécules d'eau capable de fixer une molécule d'un film donné, c'est-à-dire : $\lambda^2 = 19{,}5$ A² (**).

II) ÉQUATION D'ÉTAT DES MONOSTRATES FLUIDES DE CORPS DIPOLAIRES SIMPLES (***)

Alors que les molécules superficielles de l'eau sont astreintes à occuper une aire λ^2 constante, et que leur moment électrique vertical μ_s a pu être considéré comme variable, on admettra au contraire que les molécules d'un film (type acide myristique par exemple) sont des dipôles de moment électrique vertical constant m, et qu'elles « habitent » à la surface de l'eau une aire moyenne variable l^2. Leur encombrement (en projection horizontale) sera considéré comme négligeable.

Il est probable, comme on l'a déjà signalé, que chaque molécule du film, astreinte à se fixer à une molécule d'eau, ne dispose de ce fait, à un instant donné, que d'un nombre fini d'emplacements *stables* possibles, et que les mouvements des molécules du film ne peuvent pas se faire d'une façon continue.

Les répulsions entre dipôles verticaux alignés en nappe horizontale se manifesteront par une *pression électrostatique.* D'autre part le champ vertical créé par les dipôles du film auront pour effet des réorientations des molécules superficielles de l'eau et des modifications de l'énergie potentielle du système, ce qui se traduira par une *pression électrocapillaire.* Enfin, en faisant abstraction de toute interaction, on peut assimiler les molécules du film aux molécules d'un gaz ou à des molécules d'un corps dissous exerçant une *pression cinétique.*

A) **Terme électrostatique.** — Deux dipôles du film se repoussent : la résultante de ces répulsions est une pression superficielle.

On conduira le calcul en supposant que les dipôles du film s'écartent assez peu de leur position d'équilibre (hypothèse suggérée par la faiblesse du mouvement brownien superficiel, et l'arrêt de ce mouvement que l'on constate souvent quand la surface est tapissée d'un film).

Pour calculer le champ vertical auquel se trouve soumis un des dipôles (dipôle de référence) du fait de tous les autres dipôles du film, on peut supposer que la structure horizontale de la nappe de dipôles est celle d'un réseau hexagonal régulier ; dans cette hypothèse, le champ aurait une valeur voisine de $-9\ m/l^3$. Il est sans doute préférable de ne faire aucune hypothèse de structure régulière : prenons

(*) Notons pourtant qu'aucune discontinuité n'a été signalée pour l'aire 78 A² = 19,5 A² × 4 ; cela tient peut-être au fait que les films les plus courants ne sont pas homogènes pour des aires moléculaires de cet ordre de grandeur.

(**) Cette valeur conduit, pour la distance du centre d'une molécule d'eau de l'assise supérieure à celui d'une molécule voisine de la deuxième assise (dans l'hypothèse d'un tétraèdre régulier) à la valeur 2,9 A, légèrement supérieure au diamètre de la molécule d'eau.

(***) Cf. J. GUASTALLA, *C. R. Ac. Sc.*, 196, 1933, p. 1376 et 197, 1933, p. 307 (première ébauche de recherche d'équation d'état) ; J. GUASTALLA, Thèse, Montpellier, 1945 (sous presse, *Mémorial des Services chimiques de l'Etat*) (essai de développement de la théorie). Voir également la théorie du « Duplex film » : I. LANGMUIR, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 756 ; et un calcul rigoureux de l'énergie potentielle des dipôles du film : TOPPING, *Proc. Roy. Soc. A*, 114, 1927, p. 67.

une molécule de référence au centre de son « cercle d'habitation » d'aire $l^2 \left(\text{rayon } \rho = \frac{l}{\sqrt{\pi}}\right)$ et exprimons l'idée que les autres molécules du film ne pénètrent pas dans ce cercle et se trouvent *n'importe où* à l'intérieur de leur propre aire d'habitation l^2. Le champ est alors égal à :

$$H_f = -\frac{2\pi m}{l^2}\int_\rho^\infty \frac{dr}{r^2} = \frac{2\pi m}{l^2}\left[\frac{1}{r}\right]_{\frac{l}{\sqrt{\pi}}}^\infty = -\frac{2\pi\sqrt{\pi}\, m}{l^3},$$

soit :

$$\text{(III)} \qquad H_f = -\frac{11{,}1\, m}{l^3}.$$

L'énergie de la molécule de référence dans le champ H_f sera :

$$W_1 = -m \times \left(-\frac{11{,}1\, m}{l^3}\right)$$

ou

$$W_1 = +\frac{11{,}1\, m^2}{l^3}.$$

On attribuera à chacune des molécules du film l'énergie moitié, soit :

$$\text{(IV)} \qquad W_{es} = +\frac{5.55\, m^2}{l^3}.$$

A partir de l'énergie potentielle du film, on passe (très généralement) à la pression superficielle exercée par le film en écrivant le travail mis en jeu lors d'une compression ou d'une détente élémentaire d'un film contenant N molécules :

$$N \times dW_{mol} = -p dS = -2Npldl,$$

soit :

$$p = -\frac{1}{2l}\frac{dW_{mol}}{dl}.$$

Ici,

$$p_{es} \text{ (pression électrostatique)} = +\frac{3}{2l}\cdot\frac{5{,}55\, m^2}{l^4},$$

ou

$$\text{(V)} \qquad p_{es} = +\frac{8{,}35\, m^2}{l^5}.$$

B) **Terme électrocapillaire.** — Revenons sur l'idée d'un canevas semi-cristallin de l'eau sous le film. On peut admettre qu'une molécule superficielle de l'eau reste, au cours d'une détente du film, à une distance *constante* de la molécule la plus voisine (ou, si la molécule d'eau envisagée opère un glissement, elle sera exactement remplacée par une autre qui jouira des mêmes propriétés, ce qui justifie l'idée de molécules d'eau *formant bloc* avec la molécule du film la plus proche).

Donc, au cours de la détente du film, une molécule d'eau « donnée », supposée « bloquée » avec la molécule du film la plus proche, sera soumise à un champ *constant* du fait de cette molécule, et ne subira de *variations de champ* que du fait des molécules du film *autres que la plus proche.* Ces variations de champ seront sensiblement égales à celles que subit la molécule du film la plus proche elle-même ; on a vu que cette dernière était soumise, du fait des autres molécules du film, à un champ vertical égal à $-\frac{11{,}1\, m}{l^3}$ (III).

Quelques molécules d'eau voisines d'une molécule du film auront du fait de ce voisinage une orientation anormale ; mais on peut décomposer le moment vertical de chacune d'elles en un moment *variable* $\mu_{s\,eq}$ (calculable à partir du champ H_f provenant de toutes les molécules du film autres que la plus proche), et un moment *constant* que l'on pourra faire entrer dans le moment m lié à la molécule du film.

Dans ces conditions, l'énergie potentielle d'une surface d'eau couverte d'un film et contenant n molécules d'eau de l'assise supérieure sera égale à n fois la valeur de W'_{eq} donnée par la relation (II').

Le film (limité par un « piston ») ayant été étalé sur une partie de la surface de l'eau d'une cuve (aire contenant n molécules d'eau de l'assise supérieure), une détente élémentaire de ce film, détente correspondant à une variation dl de la variable l, aura pour effet :

1° de soumettre dn molécules d'eau de l'assise supérieure au champ du film H_f ;

2° de modifier de $\frac{dH_f}{dl}$ la valeur du champ du film auquel sont soumises les n molécules de l'assise supérieure de l'eau déjà couvertes.

On a :

$$n = N\frac{l^2}{\lambda^2}$$

et

$$dn = 2N\frac{ldl}{\lambda^2},$$

si N est le nombre des molécules du film.

La variation élémentaire d'énergie potentielle du système au cours de la détente sera :

$$dW_{ec\,N} = n\cdot\frac{dW'_{eq}}{dl}dl + dn(W'_{eq} - W_{eq}) =$$

$$= -\frac{n}{2k}\left(2H_f\frac{dH_f}{dl}dl + 2H_p\frac{dH_f}{dl}dl\right) - \frac{dn}{2k}(H_f^2 + 2H_pH_f),$$

ou

$$\text{(VI)} \left\{ \begin{aligned} & dW_{ec\,N} = \\ & -2Nldl \cdot \frac{1}{2k\lambda^2}\left(H_l \frac{ldH_l}{dl} + H_p \frac{ldH_l}{dl} + H_l^2 + 2H_pH_l\right). \end{aligned} \right.$$

Pour avoir le terme de la pression superficielle correspondant aux variations d'énergie potentielle dues aux interactions entre le film et l'eau, identifions l'expression de l'énergie élémentaire ci-dessus avec — $2Npldl$; on en tire :

$$\text{(VII)} \quad p_{ec} = \frac{1}{2k\lambda^2}\left(H_l \frac{ldH_l}{dl} + H_p \frac{ldH_l}{dl} + H_l^2 + 2H_pH_l\right);$$

soit, en faisant $H_l = -11{,}1 \frac{m}{l^3}$ (III) :

$$p_{ec} = \frac{1}{2k\lambda^2}\left(H_p \cdot \frac{11{,}1\,m}{l^3} - 2 \cdot \frac{(11{,}1)^2 m^2}{l^6}\right),$$

ou

$$\text{(VIII)} \quad p_{ec} = 5{,}55 \cdot \frac{H_p}{k\lambda^2} \cdot \frac{m}{l^3} - \frac{1}{k\lambda^2} \frac{(11{,}1)^2 m^2}{l^6}.$$

Négligeons en première approximation le terme en $1/l^6$ (ce qui n'est du reste pas légitime pour les films extrêmement concentrés) ; il reste, pour le terme « électrocapillaire » de la pression superficielle :

$$\text{(IX)} \quad p_{ec} = 5{,}55 \frac{H_p}{k\lambda^2} \cdot \frac{m}{l^3}.$$

C) **Terme cinétique.** — Une molécule-gramme de matière étendue en monostrate à la surface de l'eau d'une cuve rectangulaire peut être considérée comme un fluide enfermé dans un récipient parallélépipédique extrêmement plat, dont les parois verticales, de hauteur h très petite, seront assimilées à des lisières linéaires.

Si le fluide en question est un gaz parfait ou une solution osmotique idéale, la pression P qu'il exerce sur n'importe quelle paroi est :

$$P = \frac{RT}{V}.$$

Mais si S est la surface de la cuve, on a :

$$V = hS.$$

Par ailleurs, la pression superficielle p, force exercée sur 1 cm. de lisière linéaire, sera :

$$p = P \times h.$$

La définition même de la pression superficielle permet d'éliminer h ; en combinant les trois relations ci-dessus, on a, pour la pression superficielle d'origine cinétique :

$$p_c = \frac{RTh}{hS} = \frac{RT}{S}.$$

Ou encore, $\mathfrak{N}$ étant le nombre d'Avogadro et l^2 l'aire moléculaire du film,

$$\text{(X)} \quad p_c = \frac{RT}{\mathfrak{N}l^2}.$$

Ainsi, la loi PS = RT n'est qu'une manière d'exprimer la loi de Mariotte-Gay-Lussac ou la loi de Van t'Hoff, à l'aide de notations particulières (*).

(En fait, la composante verticale de cette énergie sera employée à des vibrations autour du plan d'équilibre).

D) **Équation d'état.** — Dans l'hypothèse où l'agitation thermique écarte assez peu les molécules du film de leur position d'équilibre, la pression totale

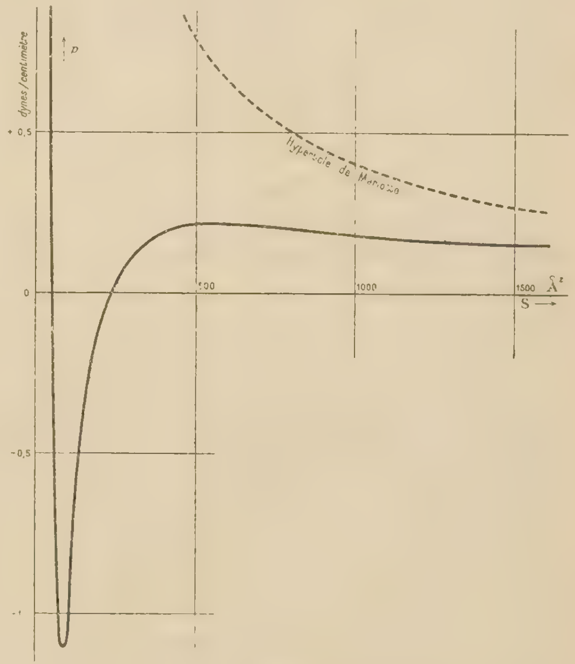


Fig. 4.

sera égale à la somme des trois termes que l'on vient de calculer, soit :

$$\text{(XI)} \quad p = 8{,}35 \frac{m^2}{l^5} + 5{,}55 \frac{H_p}{k\lambda^2} \frac{m}{l^3} + \frac{RT}{\mathfrak{N}l^2}$$

($\mathfrak{N}$ étant le nombre d'Avogadro).

Si m est négatif (H_p étant positif), cette relation est représentée par une courbe en S (fig. 4).

(*) La loi PS = RT (R étant le même coefficient que pour les gaz à trois dimensions) a été vérifiée expérimentalement avec une bonne précision (toutefois sans faire varier la température), soit dans un domaine plus ou moins étendu de concentrations superficielles (gaz superficiels parfaits), soit comme une loi limite aux dilutions extrêmes. Cf. J. Guastalla, *Cah. de Phys.*, 10, 1942, p. 30.

E) **Confrontation avec les résultats expérimentaux.** — Des identifications ont été tentées avec les courbes

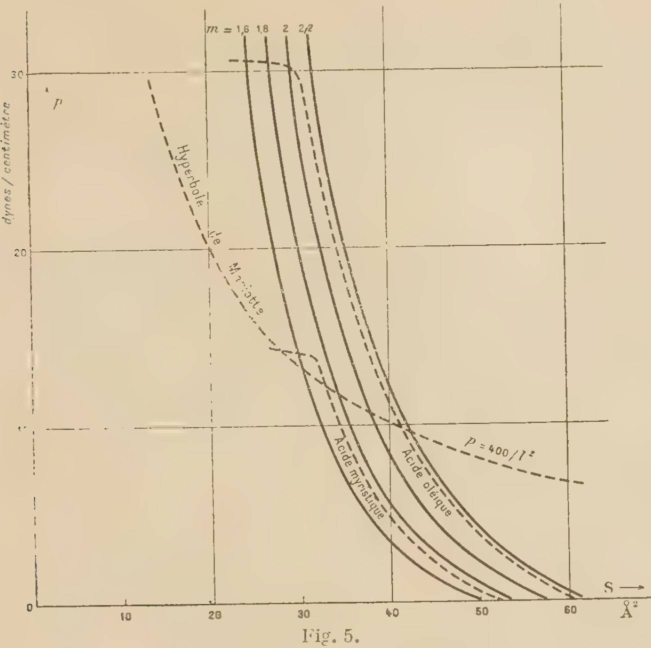


Fig. 5.
Trait plein : courbe théorique.

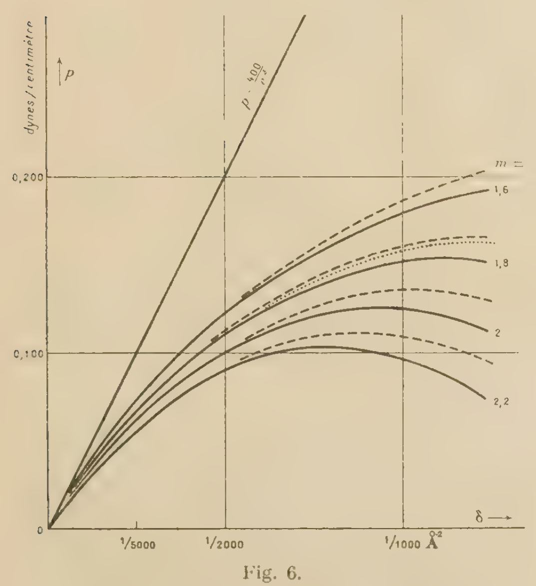


Fig. 6.
Trait plein : courbe théorique (2 termes).
Pointillé : courbe théorique (3 termes).
Ponctué : acide myristique (expérimental).

de compression expérimentales des films d'acide oléique et d'acide myristique (étalés sur N/100 HCl). Ces courbes présentent de longs *paliers de vaporisation*, ce qui conduit à donner à m, dans ce qui précède, une valeur négative. Deux points sont nécessaires à l'identification, puisqu'il y a deux paramètres inconnus, le moment m et le coefficient du 2e terme. Si deux points coïncident, la courbe expérimentale toute entière coïncide avec la courbe théorique d'une façon très correcte, aussi bien dans le domaine des grandes concentrations (fig. 5) que dans le domaine des films gazeux (fig. 6, où les résultats sont représentés dans le système pressions-densités superficielles) (*). L'« S » de la courbe théorique est remplacé par le palier de la courbe expérimentale. Les valeurs des moments électriques de la molécule du film ont des ordres de grandeur corrects (pour l'acide myristique, $m = 1{,}76$ debyes ; pour l'acide oléique, 2,18 debyes ; rappelons toutefois que m peut différer du moment réel de la molécule).

On a également tenté de calculer la valeur du moment vertical μ_p de la molécule d'eau de la 2e assise, à partir de la valeur de H_p déduite de l'identification. La valeur trouvée, $\mu_p = 1{,}4$ debye pour T = 19°C, est d'un ordre de grandeur raisonnable. Je signale à titre d'indication les résultats de ce calcul très incertain.

La valeur du coefficient du 2e terme diminue avec la température, ce qui correspondrait à une augmentation du désordre dans le liquide.

III) Potentiel de surface

Si l'on néglige provisoirement l'effet des ions du support, on peut supposer que le potentiel de surface est la somme du potentiel de passage de la nappe de dipôles du film et de la modification, du fait du film, du potentiel de passage de la nappe de dipôles supérieurs de l'eau.

On a montré par ailleurs que la formule

$$V = 4\pi M$$

(M étant le moment unitaire de la couche double) s'appliquait à des nappes de dipôles discrets (**).

On écrira donc :

$$V = 4\pi\left(\frac{m}{l^2} + \frac{\Delta\mu_{s\,eq}}{\lambda^2}\right),$$

(*) L'équation du « Duplex film » de Langmuir ne concorde avec les résultats expérimentaux que dans le domaine du « film liquide ». Une des conclusions importantes que l'on peut tirer de la présente étude est la constance du moment m jusqu'aux dilutions extrêmes.

(**) J. Guastalla et J. Michel, C. R. du Congrès de Bordeaux (à paraître au *J. de Ch. Phys.*).

soit, dans le cas des films d'acides gras :

(XII) $$V = 4\pi m \left(\frac{1}{l^2} - \frac{K}{l^3}\right).$$

Cette formule se justifie, comme plus haut, par la considération de molécules d'eau bloquées avec la molécule de film la plus proche ; chaque molécule d'eau de l'assise supérieure ne subit de variations de champ que du fait des autres molécules du film que la plus voisine ; et la valeur de m englobe la modification constante de moment vertical apportée à quelques molécules d'eau par la molécule du film la plus voisine.

En évaluant les potentiels en fonction des densités superficielles δ du film, la formule s'écrit :

(XIII) $$V = 4\pi m(\delta - K\delta^{3/2}).$$

La courbe qui représente cette relation a la forme indiquée par la figure 7.

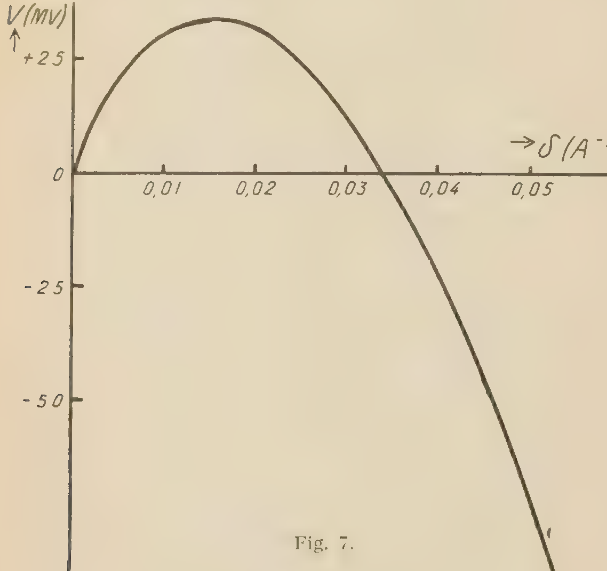


Fig. 7.

Alors que le potentiel de surface n'avait été étudié que dans le domaine des grandes concentrations superficielles, les considérations précédentes m'ont permis de prévoir un renversement du signe du phénomène aux très grandes dilutions. J'ai pu observer ce renversement. L'étude expérimentale du potentiel de surface des films gazeux se poursuit actuellement (*). Parmi les résultats obtenus, signalons que, pour les films gazeux d'acide myristique sur l'eau pure, la loi du phénomène paraît bien avoir la forme mathématique attendue (fig. 8). La valeur de m déduite de cette étude est voisine de 1,8 debye.

(*) Cf. J. Guastalla, *C. R. Ac. Sc.*, 224, 1947, p. 1498 ; J. Guastalla et J. Michel, *Loc. cit.*

Toutefois la loi n'est pas valable pour les films concentrés.

Ainsi, le terme du potentiel de surface correspondant aux *seuls dipôles du film* ne deviendrait prépondérant qu'aux très grandes dilutions. Le signe du phénomène observé dans ces conditions conduit à admettre que les molécules d'acide gras se fixent à la surface de l'eau avec leur pôle négatif tourné vers le haut.

IV) Remarques

Quelques difficultés et anomalies ont été rencontrées au cours de ce travail.

Si m doit être de signe opposé à H_p, c'est-à-dire au moment des molécules d'eau de l'assise supérieure, la molécule du film devrait se fixer non pas sur une molécule de l'assise supérieure, mais au-dessus d'une molécule de la deuxième assise.

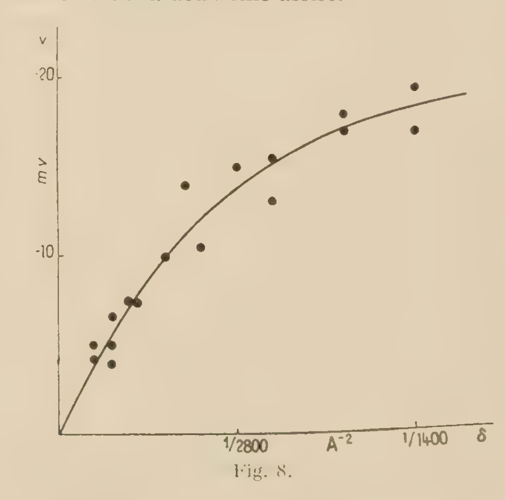


Fig. 8.

D'autre part, si, comme l'expérience paraît le montrer, m est négatif pour les films d'acide myristique, il faudrait envisager que les molécules d'eau de l'assise supérieure tournent leur hydrogène vers le haut, ce qui est peu vraisemblable.

Enfin le terme supplémentaire en $1/l^6$ auquel le calcul de la « pression électrocapillaire » nous a conduit (et que nous avons négligé en première approximation) ne paraît pas correspondre, en fait, à la forme des courbes expérimentales.

Bien que le présent travail conduise à des résultats satisfaisants, les hypothèses de départ nécessiteront quelques retouches.

Laboratoire de Chimie Physique, Paris
Laboratoire Central des Services chimiques de l'État.

LES VISCOSITÉS D'UN LIQUIDE

PIERRE GIRARD et PAUL ABADIE

SOMMAIRE

Les théories qui font intervenir un frottement de rotation admettent que, lorsqu'une particule matérielle oscille dans un milieu liquide, la résistance (η) qu'oppose ce milieu à ces oscillations est représentée par sa viscosité telle que nous savons la mesurer. L'étude expérimentale du temps de relaxation de molécules polaires oscillant dans un champ alternatif nous a montré que la réalité est beaucoup plus complexe. La résistance (η) que le liquide oppose aux oscillations de la molécule ne se confond avec la viscosité mesurable du liquide (viscosité macroscopique) que si le volume de la molécule (supposée sphérique) est suffisamment grand. Pour de plus petites molécules, la viscosité (η) qui intervient dans l'expression du temps de relaxation peut être entièrement différente de la viscosité mesurable (viscosité microscopique). Dans le cas de solution, la loi de variation de cette viscosité microscopique en fonction, de la concentration moléculaire est sans aucun rapport avec la loi de variation de la viscosité macroscopique en fonction de cette même concentration. Les mécanismes physiques de ces deux viscosités sont différents : l'une fait intervenir le frottement de deux surfaces, l'autre des interactions moléculaires. Il semble que ce soit les conditions d'application de la loi de STOKES qui tracent la limite de séparation des deux viscosités microscopique et macroscopique. Dans un liquide pur, lorsque la molécule est allongée (ellipsoïde de révolution), il intervient autant de viscosités microscopiques que de sortes d'oscillations dans le champ alternatif (oscillations autour du grand axe et oscillations du grand axe lui-même).

Le frottement d'une particule matérielle au sein d'un liquide dépend du volume et de la surface de cette particule, de sa forme géométrique, de la nature de son mouvement et de la résistance que ce liquide offre à ce mouvement. Cette résistance est ce qu'on appelle communément la viscosité du liquide ; nous la désignerons par η.

Dans toutes les expressions auxquelles conduisent les théories qui font intervenir un frottement — nous envisageons seulement ici les frottements de rotation — qu'il s'agisse d'oscillations de rotation de molécules polaires dans un champ alternatif de fréquence variable, au de mouvement brownien de rotation, la viscosité η est toujours considérée comme une propriété caractéristique du milieu liquide, susceptible d'une évaluation directe quantitative (par la méthode de Couette, l'écoulement dans un tube capillaire, etc).

Dans quelle mesure cette conception est-elle justifiée ? Tel est le problème que nous allons aborder par une voie inhabituelle : l'étude expérimentale et comparative de la relaxation diélectrique.

La relaxation diélectrique. — Les théories relatives à la dispersion diélectrique supposent des molécules polaires assez éloignées les unes des autres (sphères ou ellipsoïdes), entourées d'un milieu continu de viscosité définie η. S'il s'agit de molécules sphériques en particulier, le temps de relaxation (τ) de telles molécules oscillant dans un champ alternatif sera, d'après DEBYE, de la forme

$$\tau = \frac{4}{3}\frac{\pi\eta a^3}{KT} \qquad (1)$$

a, rayon de la sphère,
K, constante de BOLTZMANN.

Ce temps de relaxation varie comme la position de la courbe de dispersion sur l'axe des fréquences (abscisse). La grandeur de ce temps de relaxation en remplaçant (η) par la viscosité telle que nous savons la mesurer, doit selon la théorie nous conduire à la connaissance du volume moléculaire.

Or, lorsque l'expérience porte sur un nombre assez grand de molécules de sortes différentes, on arrive à la conclusion qu'en remplaçant (η) par cette viscosité, la valeur de a^3 ainsi obtenue s'accorde assez bien, s'il s'agit de grosses ou très grosses molécules à peu près sphériques, avec celles obtenues par d'autres méthodes, alors que pour des molécules plus petites (molécules cristalloïdes) l'écart peut être considérable.

En fait, une expérimentation systématique nous a conduit à cette conclusion que ce terme (η) pouvait représenter, suivant la dimension et aussi la forme des molécules polaires, tantôt une viscosité qui nous est familière et que nous savons mesurer, tantôt une viscosité entièrement différente.

Molécules cristalloïdes. — Nous commencerons par envisager des molécules cristalloïdes (alcools, acides, cétones, aldéhydes), c'est-à-dire des molécules de rela-

tivement petite taille par comparaison avec les grosses molécules colloïdales et nous les choisirons de forme sinon sphérique du moins peu allongées. Pour de telles molécules ne s'écartant pas trop de la forme sphérique la courbe de dispersion sera celle prévue par la théorie de Debye, ou bien n'en différera que par un léger aplatissement, en sorte qu'on aura affaire soit à un seul temps de relaxation, soit à des temps de relaxation peu différents les uns des autres et on pourra considérer un (τ) moyen.

Nous avons relevé la variation de ce temps de relaxation moyen pour des solutions différemment concentrées d'une certaine sorte de molécules polaires dans un diluant non polaire, de la façon suivante : pour chaque solution nous relevions une courbe de dispersion ou tout au moins un segment de courbe et nous en déduisions la valeur de $\frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_1 + 2}\tau$ qui intervient dans l'équation de Debye

$$(2) \qquad \varepsilon' = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{1 + \left(\frac{\varepsilon_1 + 2}{\varepsilon_0 + 2}\,\omega\tau\right)}$$

d'où nous déduisions τ.

Si τ_0 représente le temps de relaxation du liquide polaire pur, et si η_0 et η représentent respectivement les viscosités du liquide polaire pur et de la solution — le rayon et le volume de la molécule polaire restant évidemment constants — la variation du temps de relaxation se traduit par le rapport

$$r = \frac{\tau}{\tau_0} \times \frac{\eta_0}{\eta}$$

Les tableaux I, II, III et IV donnent les valeurs de τ et de r pour différentes solutions et les figures 1, 2, 3, 4 représentent les variations de (r) en fonction de la concentration, la température de toutes ces expériences étant de 20°C.

Tableau I

Solutions d'alcool méthylique dans le benzène

$\eta_0 = 0{,}070 \qquad \tau_0 = 1{,}04 \cdot 10^{-11}$

Concentration en volume du corps pur	η	τ	r
50 %	0,070	2,2.10⁻¹¹	2,1
25 %	0,070	3,0.	2,9
10 %	0,070	5,1.	4,9
5 %	0,070	5,2.	5,0

Tableau II

Solutions d'alcool propylique dans le benzène

$\eta_0 = 0{,}025 \qquad \tau_0 = 0{,}92 \cdot 10^{-10}$

Concentration en volume du corps pur	η	τ	r
60 %	0,012	$0{,}98.10^{-10}$	2,2
55 %	0,011	0,96.	2,4
45 %	0,0095	0,95.	2,6
30 %	0,0085	0,95.	2,9
20 %	0,0078	0,66.	2,3
15 %	0,0075	0,49.	1,8

Tableau III

Solutions d'alcool isoamylique dans le benzène

$\eta_0 = 0{,}046 \qquad \tau_0 = 2{,}64 \cdot 10^{-10}$

Concentration en volume du corps pur	η	τ	r
60 %	0,014	$1{,}66.10^{-10}$	2,1
50 %	0,0115	2,04	3,1
40 %	0,0100	1,74.	3,1
30 %	0,0087	0,93.	1,9
20 %	0,0080	0,74.	1,6

Tableau IV

Solutions d'acide acétique dans le benzène

$\eta_0 = 0{,}011 \qquad \tau_0 = 5{,}3 \cdot 10^{-11}$

Concentration en volume du corps pur	η	τ	r
60 %	0,0090	$8{,}9.10^{-11}$	2,05
50 %	0,0085	11,4.	2,8
40 %	0,0080	10,3.	2,7
30 %	0,0076	7,4.	2,0
20 %	0,0073	5,6.	1,6

Le rayon moléculaire étant constant, si la viscosité macroscopique dans la solution se confondait avec celle qui intervient réellement dans le temps de relaxation (et que nous appellerons viscosité microscopique), ce rapport (r) devrait être égal à l'unité quelle que soit la concentration de la solution. On voit qu'il est loin d'en être ainsi (fig. 1 et 2). Ce rapport (r) qui représente la variation de la viscosité microscopique en fonction de la concentration, passe par un maximum pour une concentration en molécules polaires variable avec le liquide polaire (fig. 3 et 4).

Les solutions d'aldéhydes comme le citral ou de cétone comme le méthylhepténone donnent également des courbes passant par un maximum. On peut donc penser que cette loi de variation est générale.

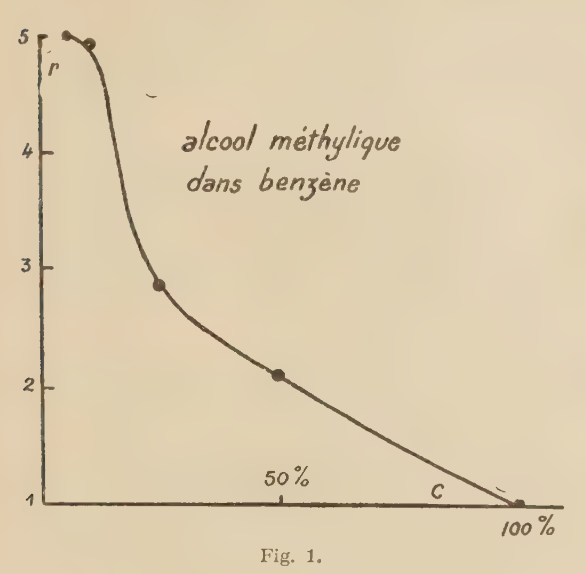


Fig. 1.

Il est évidemment intéressant de rapprocher de ces courbes les courbes donnant les variations de la viscosité macroscopique des mêmes solutions en fonction de la concentration (également à 20°) (fig. 5).

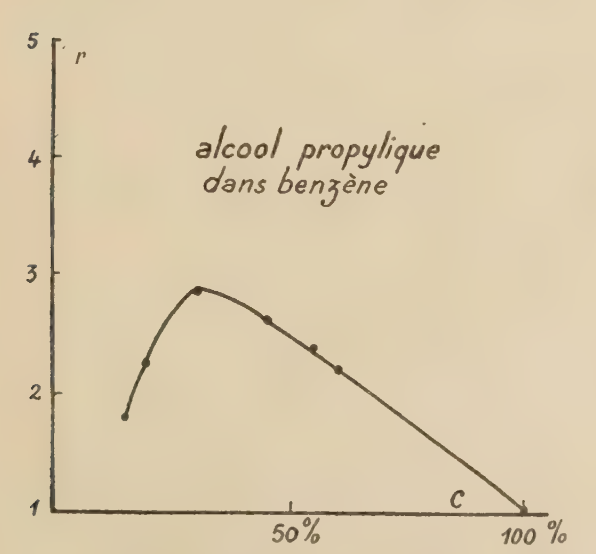


Fig. 2. — Variations du rapport (r) des temps de relaxation de la solution et du liquide pur, pour diverses concentrations d'alcool propylique dans du benzène.

On voit qu'alors que la viscosité macroscopique croît ou reste constante — avec la concentration, sans passer par un maximum, *la viscosité microscopique de relaxation croît avec la dilution en passant par un maximum.*

Ainsi, en fonction d'un même facteur, à savoir la concentration moléculaire, les deux viscosités microscopique et macroscopique varient selon deux lois

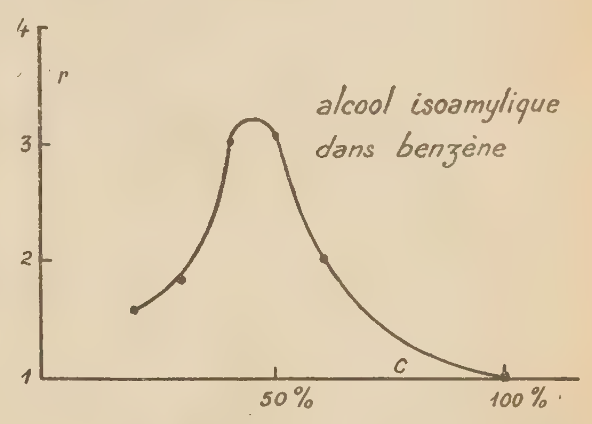


Fig. 3. — Variations du rapport (r) des temps de relaxation de la solution et du liquide pur, pour diverses concentrations d'alcool isoamylique dans du benzène.

profondément différentes. En fait nous ne savons pas comment exprimer la viscosité (η) qui intervient dans l'expression du temps de relaxation ; nous pouvons

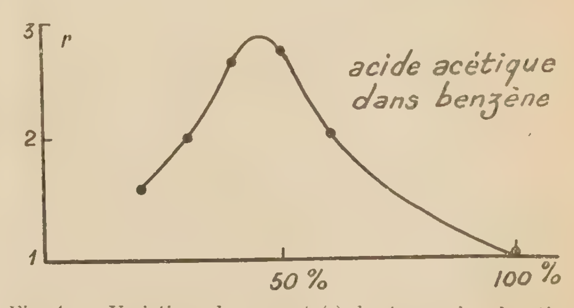


Fig. 4. — Variations du rapport (r) des temps de relaxation de la solution et du liquide pur, pour diverses concentrations d'acide acétique dans du benzène.

seulement dire que, pour les sortes de molécules que nous étudions ici, il n'est pas possible de l'exprimer par une viscosité macroscopique.

Effets comparés de la température et de la dilution. — La diminution de la viscosité macroscopique d'un liquide polaire par dilution dans un fluide non polaire ou par élévation de la température aura sur le temps de relaxation des molécules polaires des effets bien différents.

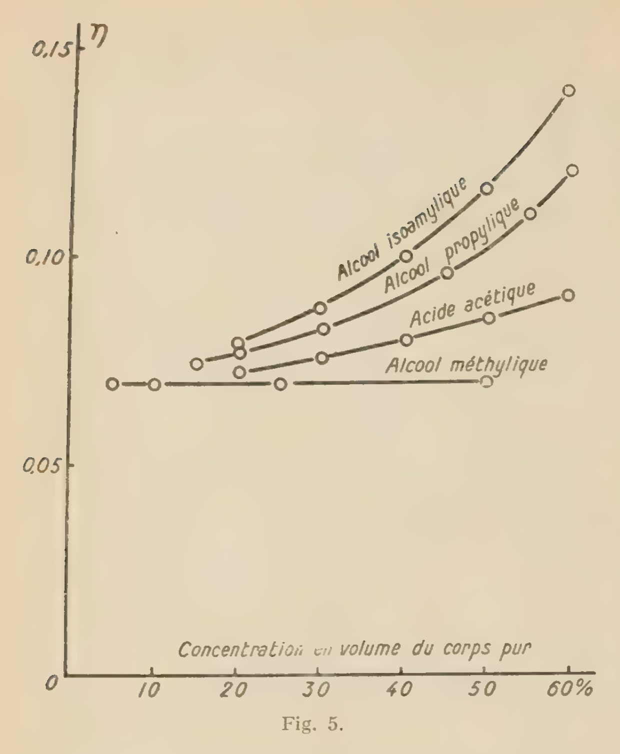


Fig. 5.

TABLEAU V

Substances	Température	Viscosié (en poise)	$a.10^{-8}$ cm
Alcool méthylique ..	20°	0,007	1,7
	— 50°	0,022	1,6 (M) (1)
Alcool éthylique. ..	20°	0,012	2,0
	— 60°	0,086	2,1 (M) (1)
Alcool propylique...	20°	0,0024	2,26
	— 60°	0,038	2,30 (M) (1)
Alcool isobutylique..	20°	0,037	2,4
	— 60°	1,14	2,3 (M) (1)
Alcool isoamylique	19°	0,013	3,7
dans 50 % C Cl⁴ ...	50°	0,007	3,7
Glycérine	20°	4,0	0,5
	?	10,7	0,4 (M) (1)
Pentanediol	— 55°	25000	0,75 (W et M) (2)
	20°	1,0	0,75

(1) Mesures de MIZUSCHIMA.
(2) Mesure de WHITE et MORGAN.

Par échauffement, comme le montre le tableau V, la valeur de a, même pour un rapport de viscosité de 1 à 25.000 (cas du pentanediol), reste bien constante. Il pourra se faire que cette valeur de a (rayon de rotation) diffère énormément du rayon moléculaire. Mais cette différence demeurera constante même pour une grande variation de la viscosité macroscopique. La viscosité macroscopique et la viscosité microscopique sont donc modifiées dans le même rapport par la température. Bref *la loi de variation des deux viscosités macroscopique et microscopique en fonction de la température est la même.*

Au contraire, comme nous venons de le voir, quand on diminue la viscosité du liquide polaire en le diluant dans un fluide non polaire, la viscosité microscopique croît quand diminue la viscosité macroscopique et passe par un maximum.

Mécanismes physico-chimiques. — La loi de variation de la viscosité microscopique et la loi de variation de la viscosité macroscopique en fonction de la concentration étant profondément différentes, on est en droit de conclure que les mécanismes physico-chimiques de ces deux viscosités sont profondément différents.

La donnée fondamentale est le passage par un maximum de la viscosité microscopique de relaxation pour une certaine concentration en molécules polaires. L'interprétation en est assez facile : soit une molécule polaire envisagée isolément ; l'existence d'un tel maximum signifie que la viscosité microscopique dépend d'une certaine distribution moléculaire (molécules du diluant etmolécules polaires) autour de cette molécule. A cette distribution moléculaire correspondent des *interactions qui agissent sur la vitesse de rotation de la molécule polaire dans le champ alternatif.* Un tel effet, de frottement moléculaire, se distingue de celui que DEBYE a appelé « empêchement de rotation » qui influence la polarisation d'orientation. On sait qu'au contraire on interprète la viscosité macroscopique, qui est celle habituellement envisagée, par le frottement de deux surfaces ; les variables étant la grandeur des surfaces, leur distance et le gradient de vitesse.

Structure moléculaire du solvant. — Mais un tel effet de frottement ne dépend pas seulement de la distribution moléculaire autour dè la molécule polaire considérée ; il dépendra aussi de la structure des molécules elles-mêmes, polaires ou non polaires.

La figure 6 montre que, pour une concentration de 50 % en volume d'alcool éthylique dans différents diluants non polaires, la valeur maxima de (r) différera suivant ce diluant. Elle sera plus grande pour l'hexane, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone. Puis viendra le cyclohexane qui est une molécule cyclique sans liaison éthylénique, puis l'amylène qui est un hydrocarbure à chaîne ouverte mais avec une liaison éthylénique, enfin le benzène cyclique avec ses trois doubles liaisons.

Mais cet effet de frottement dépend aussi bien de la structure de la molécule polaire.

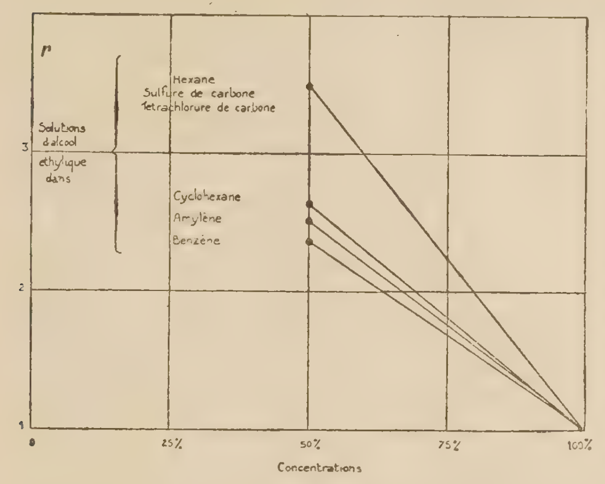


Fig. 6. — Variation de (r) et de la viscosité microscopique de solutions d'alcool éthylique à 50 % dans l'hexane, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, le cyclohexane, l'amylène et le benzène.

Dans la figure 7 relative à l'acide acétique, la valeur maxima de (r) — toujours pour une concentration de 50 % en molécules polaires — est bien encore obtenue avec le sulfure de carbone ; mais le benzène et l'hexane viennent à égalité ; enfin il peut paraître déconcertant qu'avec l'amylène (r) soit égal

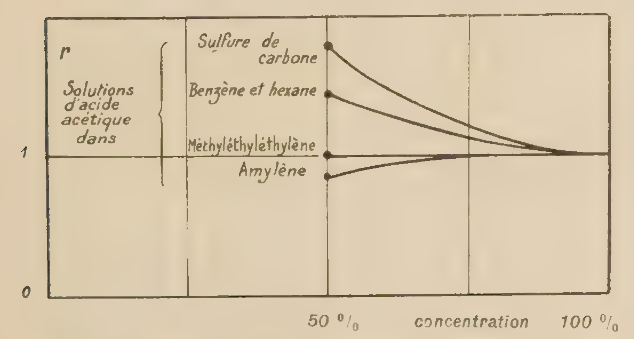


Fig. 7. — Variation (r) et de la viscosité microscopique de solutions d'acide acétique à 50 % dans le sulfure de carbone, le benzène, l'hexane, le méthyléthyléthylène et l'amyglène. le benzène, l'hexane, le méthyléthyléthylène et l'amylène.

ou même plus petit que 1. Tout de suite il convient de remarquer qu'ici l'amylène n'est pas pour l'acide acétique un simple diluant, mais un réactif : à une température supérieure à 100°, il se combine directement à l'acide acétique et donne sans perte d'eau de l'acétate d'amyle. A la température de 20° qui est celle des expériences, la réaction est donc très lente.

Ces faits suggèrent l'hypothèse suivante : à en juger par l'exemple ci-dessus, les diluants non polaires (qui ne sont que des diluants et non pas des réactifs), sulfure de carbone, hexane, benzène, imposent aux molécules d'acide acétique, pour une certaine concentration et une certaine distribution moléculaire autour de chacune d'entre elles, une *contrainte* qui est mesurée par la grandeur de l'ordonnée dans la figure 7.

Il est remarquable que, dans le cas de l'amylène qui n'est pas seulement un diluant mais un réactif, cette contrainte n'existe pas, tout se passant pour les molécules d'acide acétique comme si, au point de vue de l'effet de frottement, être entourées par des molécules d'amylène ou par d'autres molécules d'acide acétique était équivalent. (L'effet de contrainte, de frottement, est même plus petit si c'est de l'amylène.) On peut alors se demander si, indépendamment des conditions énergétiques qui rendent possible une réaction chimique, un système de deux sortes de molécules n'est affine que si cet effet de contrainte est nul ou très petit.

Les grosses molécules sphériques. — Jusqu'ici, c'est le temps de relaxation de molécules cristalloïdes sphériques ou à peu près sphériques qui a retenu notre attention, et nous avons vu que pour de telles molécules la viscosité η qui figure dans (1) ne s'identifie généralement pas à la viscosité macroscopique. Nous allons maintenant envisager de grosses et très grosses molécules colloïdales en solution dans l'eau, telles que les molécules protéiniques ou les complexes drotéiniques. Plusieurs de ces molécules sont de forme ellipsoïdale, mais quelques-unes s'écartent assez peu de la sphère. Ce qui complique l'étude de leur dispersion diélectrique, c'est qu'elles sont solubles dans des solvants polaires (eau ou solutions aqueuses). Nous ne pourrons relever leur courbe de dispersion que s'il existe une très grande différence entre les temps de relaxation des molécules du solvant et le temps de relaxation de la protéine et si, par suite, les deux courbes de dispersion, celles du solvant et celle de la protéine, sont séparées par un plateau. Nos pourrons alors nous assurer si la courbe de dispersion de la protéine (courbe d'incrément diélectrique) s'écarte ou non d'une courbe de Debye, et dans les cas où elle ne s'en écartera pas ou peu, et où il sera possible de considérer un seul temps de relaxation (ou un temps de relaxation moyen), nous pourrons rechercher si, en donnant à η dans (1) la signification d'une viscosité macroscopique, nous atteignons cette fois une valeur de a en accord avec celle établie par d'autres méthodes (en tenant compte de l'hydrata-

tion moléculaire). En fait c'est bien ce qu'on trouve pour les grosses molécules à peu près sphériques ([2]), par exemple pour la myoglobine ([3]) ou la carboxy-hémoglobine du porc ([4]).

Ainsi pour ces très grosses molécules tout se passe comme si leur rotation dans le champ alternatif faisait intervenir le glissement l'une sur l'autre de deux surfaces liquides, celle du film qui entoure la grosse molécule et une autre appartenant à la solution. On peut penser que ce sont les conditions d'application de la loi de Stokes (sphérules de grande dimension par rapport aux molécules du solvant) qui tracent la ligne de démarcation des deux viscosités, microscopique et macroscopique.

Molécules ellipsoïdales. — Jusqu'ici, il n'a été question dans cet exposé que de molécules polaires sphériques ou presque, et dont les courbes de dispersion ne s'écartent pas trop des courbes de Debye, de sorte qu'on peut encore envisager un τ moyen. Nous allons porter maintenant notre attention sur des molécules dont la forme est celle d'ellipsoïdes très allongés, par exemple des alcools normaux à longues chaînes droites (alcools octylique, décylique).

courbe expérimentale deux régions de dispersion séparées par un plateau.

Le tableau VI donne les valeurs d'ε' en fonction de la fréquence et de la longueur d'onde.

Tableau VI

Alcool octylique normal $\varepsilon_1 = 10{,}1$

λ	f en Mc/s	ε'
3,45 cm	8700	2,44
6,15 «	4880	2,71
10,9 «	2750	2,91
17,4 «	1720	2,96
28,0 «	1070	2,99
62 «	484	3,44
88. «	341	3,7
1,78 m	168,5	4,45
4,28 «	70,1	6,3
6,0 «	50,0	7,3
9,3 «	32,2	8,85
12,5 «	24,0	9,5
18,6 «	16,1	10,0

Parmi les interprétations possibles des deux régions de dispersion que montre la figure 8, nous avons écarté celle qui ferait intervenir la présence dans le milieu liquide, à côté de molécules polaires

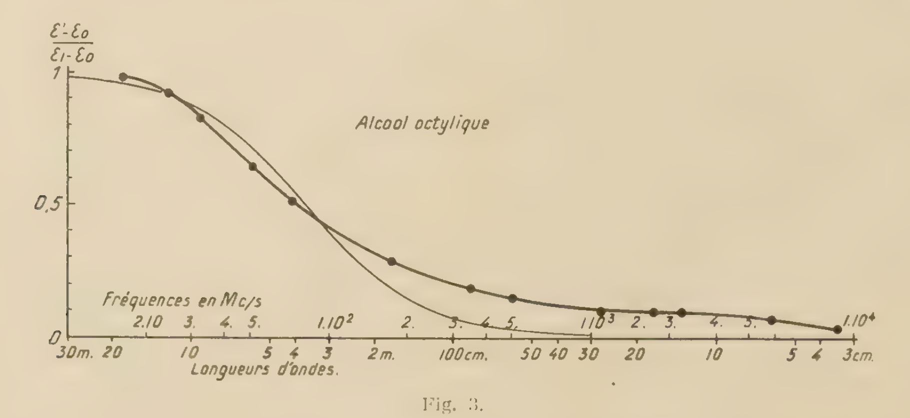


Fig. 8.

La figure 8 relative à l'alcool octylique à 20° représente en gros traits les valeurs de $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon' - \varepsilon_0}$ en fonction de la fréquence (ou de λ), en prenant pour ε_0 la valeur arbitraire 2,2 légèrement supérieure à l'indice de réfraction. La courbe en trait fin représente la courbe théorique de Debye en donnant à (τ) une valeur arbitraire de façon que cette courbe coïncide le mieux sur l'axe des abscisses avec la courbe expérimentale (fig. 8).

La différence des deux courbes est, comme on voit, très importante ; et l'on distingue nettement sur la simples, de molécules polaires accolées deux à deux (avec un τ double). En effet la dilution ou la chaleur qui devrait dissocier de tels groupements n'a pas cet effet ; l'existence de deux régions de dispersion met en évidence deux mécanismes de relaxation ; pour en rendre compte, nous avons admis qu'il existe une relation entre la forme de la courbe de dispersion et la forme de la molécule qui serait ici celle d'un ellipsoïde de révolution allongé et nous avons montré qu'on pouvait rendre compte des caractéristiques essentielles de cette courbe de dispersion par l'analyse de l'oscillation complexe de la molécule dans le

champ alternatif [1]. Pour la première région de dispersion, avec le plus petit temps de relaxation τ_1, l'oscillation consiste dans la rotation de l'ellipsoïde autour du grand axe, et à la deuxième région de dispersion avec le plus grand temps de relaxation τ_2 correspondent les oscillations du grand axe lui-même. L'oscillation complexe de l'ellipsoïde dans le champ alternatif est la résultante de ces deux oscillations composantes.

Nous sommes donc conduits à envisager deux temps de relaxation correspondant à deux modalités d'oscillation très différentes l'une de l'autre.

Relation entre la longueur de la courbe de dispersion et la longueur de la chaîne carbonée. — Nous croyons devoir attirer l'attention sur cette donnée expérimentale que la longueur de la courbe de dispersion (qui dans notre représentation dépend de la différence $\tau_2 - \tau_1$ et par suite de la différence de frottement de rotation des deux sortes d'oscillations), croît avec la longueur de la chaîne carbonée comme le montre la figure 9 où sont portées les valeurs de $\frac{\varepsilon' - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}$ en fonction de la fréquence et de la longueur d'onde pour deux alcools normaux d'inégale longueur (toujours à 20°), l'alcool décylique et l'alcool propylique. Comme précédemment nous avons donné à ces deux alcools pour ε_0 la valeur arbitraire 2,2.

TABLEAU VII

Alcool décylique normal $\varepsilon_1 = 7{,}61$

λ	f en Mc/s	ε'
3,74 cm	8020	2,52
6,26 «	4790	2.70
11,1 «	2700	2,87
17,6 «	1700	2,90
28,2 «	1064	2.90
61. «	492	3,34
86. «	349	3.46
1,98 m	151,5	4,2
4,16 «	72,1	5,8
9,60 «	31,2	7,0
22. «	13,6	7,6

TABLEAU VIII

Alcool propylique normal $\varepsilon_1 = 19{,}8$

λ	f en Mc/s	ε'
2,94 cm	10.200.	3,46
3,45 «	8.700.	3,62
6,42 «	4.670.	3,93
11,1 «	2.700	4,06
17,1 «	1.750	4.5
28,0 «	1.070	5.35
62 «	484	9.2
85 «	353	11.2
199 «	151	17.4
324 «	92,6	19.3

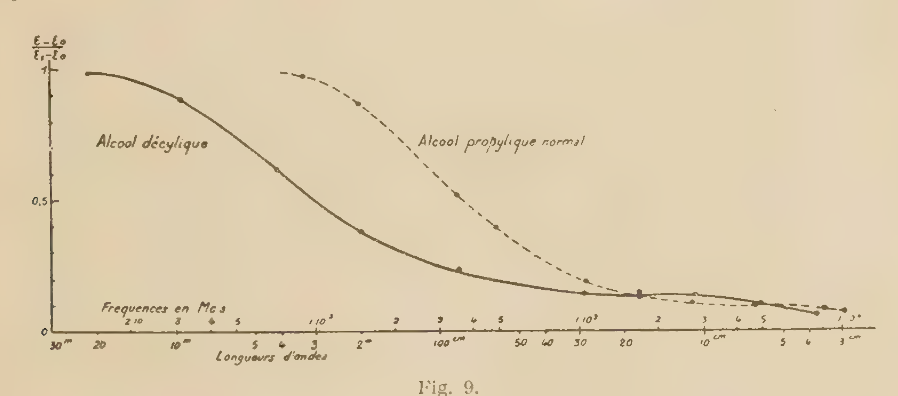


Fig. 9.

Nous pensons que la comparaison de ces deux courbes de dispersion constitue une démonstration que nous pouvons atteindre, à travers la courbe de dispersion, des indications (il est vrai encore assez vagues) relatives à la fois à la forme de la molécule et à sa longueur. Les tableaux VII et VIII donnent pour les alcools décylique et propylique, toujours à la température de 20°, les valeurs de ε' en fonction de la fréquence et de la longueur d'onde.

Les viscosités de rotation d'un ellipsoïde allongé. — Il est intéressant de confronter avec ces données expérimentales la théorie de Francis PERRIN [5] qui étend la théorie de la dispersion diélectrique au cas des molécules ellipsoïdales. Cette théorie, comme la théorie de DEBYE, est conçue pour un système idéal où les molécules éloignées les unes des autres sont baignées par un milieu continu de viscosité définie et mesurable η. La théorie exprime le moment molécu-

laire moyen par la somme de trois termes de dispersion avec trois temps de relaxation, chaque coefficient de frottement, associé à une composante du moment permanent suivant un axe, étant la moyenne harmonique des coefficients de frottement de rotation autour des deux autres axes perpendiculaires au premier. Les trois temps de relaxation t_1, t_2, t_3 correspondant aux trois oscillations élémentaires de l'ellipsoïde dans le champ alternatif sont exprimés en fonction de la grandeur des axes *a*, *b*, *c* et de la viscosité η du milieu. C'est *le même terme* η qui figure dans les expressions des trois temps de relaxation.

Lorsque l'ellipsoïde est de révolution, la théorie prévoit seulement deux temps de relaxation distincts τ_1 et τ_2 et parvient aux expressions $\frac{\tau_1}{\tau_0}$ et $\frac{\tau_2}{\tau_0}$ du rapport de chacun d'eux au temps de relaxation d'une sphère de même volume que l'ellipsoïde. Ici encore dans l'expression du temps de relaxation de la sphère, la viscosité est représentée par η. Cette viscosité s'éliminant, puisque la théorie suppose qu'elle est la même, le rapport $\frac{\tau_2}{\tau_1}$ s'exprime seulement en fonction de la grandeur des axes. Or ces grandeurs *a* et *b* ont été calculées notamment par Stewart et Morrow (6) et par Warren (7) pour des alcools de différentes longueurs, y compris l'alcool décylique, à partir des données des spectres de diffraction de rayons X. Nous pourrons donc comparer pour l'alcool décylique par exemple le rap,ort $\frac{\tau_2}{\tau_1}$ tiré de la courbe de dispersion que nous avons relevée (fig. 9) au rapport $\frac{\tau_2}{\tau_1}$ calculé à partir des équations de la théorie de Francis Perrin, en donnant aux axes *a* et *b* les valeurs déduites des spectres de R. X. L'écart est considérable, la valeur du rapport déduit de la dispersion est plus de 20 fois plus grand que ce que prévoit la théorie.

Nous pensons que ce sont les oscillations du grand axe qui sont ici surtout responsables de ce très grand désaccord entre la théorie et l'expérience ; la théorie, pour la conduite du raisonnement et des calculs, ne faisant pas entrer en considération l'encombrement moléculaire et les interactions moléculaires.

Pour les oscillations autour du grand axe, l'effet d'interaction sera petit. Il sera au contraire très grand, (d'autant plus grand que la molécule est plus longue et le milieu plus encombré) pour les oscillations du grand axe lui-même. Les occasions de rencontre croîtront avec la longueur de l'axe et l'encombrement moléculaire, la viscosité dépendant de ces rencontres. Ainsi les effets d'interactions moléculaires étant extrêmement différents pour les oscillations autour du grand axe et pour les oscillations du grand axe lui-même, il n'est pas possible de faire intervenir dans les expressions de τ_1 et τ_2 la même viscosité.

Les désaccords entre la théorie et l'expérience ne témoignent d'ailleurs de rien d'autre, comme dans le cas de la théorie de Debye, que de la complication de la réalité.

BIBLIOGRAPHIE

(1) P. Girard et P. Abadie. — *Bul. Soc. Chim.*, XII, 207, 1945.

(2) Edwin Cohn and John T. Edsoll. — *Proteins amino-acids and peptides*, New-York, 1943. Voir notamment le chap. 22, par J. L. Oncley.

(3) H. O. Marcy and J. Jr. Wyman. — *Journ. Americ. Chem. Soc.*, 63, 3388, 1941, et 64, 638, 1942.

(4) J. Arrhenius. — *Phys. Zeits.* — 39, 359, 1938, et *Nova acta regiae Soc. Scien.*, *Upsala*, IV, 12, n° 5, 1940.

(5) Fr. Perrin. — *Journ. Phys. et Rad.*, V, 498, 1934.

(6) G. W. Stewart and R. M. Morrow. — *Phys. Rev.*, 30, 232, 1927.

(7) B. E. Warren. — *Phys. Rev.*, 44, 939, 1933.

APPEL DE L'UNESCO

A la demande de l' « Unesco » et d'accord avec l'Union Internationale de Chimie, le Bureau International des Étalons Physico-Chimiques de Bruxelles a accepté la tâche de constituer une collection de produits chimiques purs de toute nature (métaux, alliages, produits minéraux et organiques, plastiques, substances d'intérêt biologique, etc.) dans le but de mettre de petites quantités de ces échantillons à la disposition des laboratoires et des chercheurs isolés de tous les pays, pour leur permettre de contrôler la nature ou la pureté de leurs propres échantillons, ou pour tout autre travail de recherche.

Les frais généraux de conservation, de manipulation et de distribution des échantillons sont couverts par une subvention de l' « Unesco ». Mais pour constituer la collection, il a été décidé de lancer un appel aux laboratoires et aux chimistes qui auraient préparé de telles substances à l'état de pureté suffisante, leur demandant de bien vouloir en déposer des échantillons dans le nouveau centre, ainsi créé dans l'intérêt commun de tous les hommes de science ; chaque échantillon devrait être accompagné d'une notice succincte indiquant son mode de préparation et de purification et ses principales constantes. Toutefois, on est instamment prié de n'envoyer aucun échantillon à Bruxelles sans s'être au préalable concerté avec la direction du Bureau International des Étalons Physico-Chimiques.

Il est des cas, où l'auteur d'une recherche originale tient à conserver par devers lui l'échantillon de la substance qu'il a préparée ; il peut cependant dans ce cas rendre encore service à ses collègues, en nous faisant connaître la nature et les constantes de la substance en question, de manière à nous permettre de dresser un fichier indiquant où l'on pourrait éventuellement se la procurer.

Il est bien entendu, que la nouvelle institution, d'un caractère purement scientifique, n'entend en aucune façon faire une concurrence quelconque à l'industrie chimique, et que les produits faciles à se procurer par achat, ne sont pas de son ressort. Cependant, les laboratoires de recherches de la grande industrie chimique possèdent souvent des échantillons de substances rares, préparés pour leurs propres besoins, en quantités limitées, et qui ne figurent par conséquent pas dans les catalogues des firmes industrielles et commerciales ; ces laboratoires pourraient rendre un grand service à la science, en consentant à prendre leur part dans la réalisation du présent projet.

Nous espérons que cet appel trouvera un accueil favorable dans les milieux scientifiques du monde entier, et qu'ainsi se manifestera une nouvelle fois la solidarité internationale des hommes de science.

Pour des renseignements supplémentaires, prière de s'adresser à M. le Professeur J. TIMMERMANS, Directeur du Bureau International des Étalons Physico-Chimiques, Université Libre de Bruxelles, 50, avenue Franklin-Roosevelt, Bruxelles, Belgique.

Octobre 1947.

SOCIÉTÉ DES AMIS DE RAYMOND BERR

Prix Raymond BERR

— 1948 —

Un prix annuel de 100.000 francs institué, par coopération des groupements et syndicats professionnels de l'Industrie Française ; et destiné à récompenser un travail de chimie pure et appliquée.

Le sujet adopté pour l'année 1948 est le suivant :

Contribution nouvelle à un problème mettant en jeu des réactions de chimie colloïdale.

Pour tous renseignements s'adresser au *Secrétariat Général adjoint de la Société des Amis de Raymond Berr, 139, Boul. Haussmann, PARIS (8e).*

TABLES DES MATIÈRES

MÉMOIRES

Amiel M. J. — Évolution de certains systèmes chimiques au voisinage du domaine dit « des faux équilibres »....... 165
Astbury W. T. — La structure et les propriétés élastiques des protéïdes fibreux du groupe Kératine-Myosine-fibrogène. 3
R. Audubert. — Les énergies d'activation des différents processus accompagnant l'oxydation du carbone à haute température. 218
M. Bachelet et *Cheylan.* — Recherches sur la solubilité du nitrate d'uranyle dans l'éther éthylique 236
M. Bachelet et *Cheylan.* — Solubilité des principaux acides fixes des minerais d'uranium et coefficient de partage entre l'eau et l'éther éthylique 283
Banderet. — Sur quelques applications de l'ultracentrifugation et à l'étude des sels des acides cellulose glycolique 52
J. Bénard. — Sur le mécanisme de l'oxydation superficielle du fer aux températures élevées 254
H. Benoit. — Sur la structure des chaînes avec interaction des chaînes et empêchement stérique. 18
M. Bonnemay. — Etude du mécanisme de l'électrolyse. Applications aux phénomènes de surtension........ 187
M. Augustin Boutaric. — Influence de la structure cristalline des particules en suspension sur la dépolarisation longitudinale 199
Mme Boyer-Kawenoki et *M. J. Duclaux.* — Le mécanisme de l'action lyotrope 202
W. C. Burgers. — Forme des cristaux et vitesse de croissance lors de la recristallisation de l'Aluminium........ 273
E. Calvet. — Etude interferométrique de la diffusion et de la sédimentation dans les liquides. Application aux hauts polymères 47
S. Calvet. — Sur le calcul des coefficients de diffusion à partir de la surface expérimentale $f(C, x, t) = 0$........ 233
C. Champetier et *P. Clément.* — Les phénomènes de solvation et le gonflement des dérivés cellulosiques........ 121
M. Chédin. — Influence du vieillissement et de la composition du solvant sur le coefficient $\eta sp/c$........ 141
M. Quintin. — Étude de la précipitation des sels de métaux lourds et constitution des précipités........ 265
V. Cüpr. — Relation entre les nombres de transport et le transport électrolytique de l'eau........ 258
P. Doty. — Diffusion de la lumière par les solutions de polymères........ 76
P. Doty. — Gonflement des réseaux de polymères 106
P. Doty. — Absorption conservative dans les solutions de polyémères........ 230
Mme A. Dobry. — Sur l'incompatibilité et la démixtion des macromolécules........ 16
X. Duval. — Les réactions élémentaires de l'oxydation du graphite........ 277
Mme Gavoret et *Magat.* — Variation de la viscosité des solutions de G. R. S. avec la température et le solvant 90
Gibert. — La mesure du coefficient de diffusion de translation........ 37
G. Gee. — La thermodynamique statique des solutions de polymères et des gels........ 66
P. Girard et *Abadie.* — Les viscosités d'un liquide........ 294
P. Grabar et *Prudhomme.* — Action des ultrasons sur les macromolécules 145
J. Guastalla. — Structure superficielle de l'eau et phénomène de surface........ 287
M. Haïssinsky. — Action de l'eau oxygénée sur les éléments chimiques et réactions anodiques........ 181
M. Haïssinsky. — Dépôt de polonium sur le mercure........ 197
M. Haïssinsky ; A. Coche, M. Cottin. — Recherches électrochimiques sur le tantale 222
P. H. Hermanns. — Sur le rapport Domaines cristallisés, Domaines amorphes dans les fibres de cellulose........ 135
J. J. Hermans. — Déformation des gels cellulosiques : Réseau de chaînes avec flexibilité peu considérable........ 117
M. L. Huggins. — Théorie et propriétés thermodynamiques des solutions de molécules en chaîne........ 9
M. Huggins. — Théorie de la haute élasticité........ 98
H. Hulubei. — État actuel des informations sur les isotopes de nº 85........ 213
Maurice Joly. — Viscosité des courbes monomoléculaires des corps gras........ 206
Maurice Joly. — Application des mesures de la viscosité superficielle à l'étude des couches monomoléculaires...... 213
P. O. Kinell. — Quelques remarques sur l'effet de la concentration et de la polydispersion sur la sédimentation par ultracentrifugation 3

Paul Lacombe et *Louis Beaujard.* — Une méthode rapide de préparation des cristaux uniques métalliques........ 257
M. Mathieu. — Les réactions de la chimie colloïdale. Mécanisme de passage des polymères en solution 153
N. F. Mott. — L'oxydation des métaux.. 172
R. Pinoir. — Mesures relatives de l'énergie ultrasonore dans l'eau 242
R. Pinoir et *J. Pourradier.* — Action des ultrasons sur les couches sensibles 249
J. Remy. — Solutions aqueuses colloïdales d'hydrocarbures polycycliques 221
Ch. Sadron. — Compte rendu sur la réunion des hauts polymères à Strasbourg.......................... 1
Ch. Sadron. — Sur une méthode d'interprétation des propriétés des solutions contenant des molécules en chaîne à une dilution très grande 22
R. Signer. — Biréfringence d'écoulement dans les milieux polydispersés.......................... 58
Appel de l'Unesco 321

Le Gérant : M. Chatelet.

Imprimé par R. Bussière à Saint-Amand (Cher), France — 11-5-1948.
Dépôt légal : 2e trimestre 1948.

Imprimerie R. Bussière, Saint-Amand-Montrond (Cher).

JOURNAL

DE

CHIMIE PHYSIQUE

ET DE

PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

FONDÉ PAR **Philippe A. GUYE**

Tome 45 — 1948

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique